DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER MITWIRKUNG VON

J. BARTELS E. BEDERKE H. BROCKMANN P. TEN BRUGGENCATE C. W. CORRENS H. v. FICKER R. GRAMMEL O. HAHN R. HARDER M. HARTMANN W. HEISENBERG A. KÜHN M. v. LAUE H. MARTIUS R. W. POHL H. REIN E. SCHMIDT

HERAUSGEGEBEN VON

ARNOLD EUCKEN

ORGAN DER MAX PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

36. JAHRGANG HEFT 3 (65—96) 1949

INHALT:

Zur geistesgeschichtlichen Stellung der deutschen Geologie. Von R. Brinkmann 65

Rückschau und Ausblick auf die Erforschung der Meteore. Von C. Hoffmeister 68

Untersuchungen über Kontaktkatalyse. Fortsetzung und Schluß. Von A. Eucken 74

Berichte.

Die physikalischen Grundlagen der Kristallzähler. Von F. Stöckmann 82

Kurze Originalmitteilungen.

Magnetische Widerstandsänderung und Leitfähigkeitstypen. Von M. Kohler 86

Ein materialsparendes Hochspannungsgerät für Zählrohre. Von D. Weis 87

Das Lilienfeld-Leuchten und seine Deutung durch Plasmaschwingungen an der Metalloberfläche. Von K. Sommermeyer 87

Die Modifikationen des Kalziumorthosilikates Ca_2SiO_4. Von G. Trömel 88

Über den Bitterstoff der Rapssamen. Von P. Schwarze 88

Über eine Methode der quantitativen Bestimmung der Phosphatase-Aktivität in 2,5 · 10^{-7} Milligramm Gewebe mittels histologischer Technik. Von K. Neumann 89

Ein Farbgen als relativer Geschlechtsrealisator bei Porcellio scaber (Isopoda). Von G. de Lattin. 89

Telotaxis und Optomotorik von Eristalis bei Augeninversion. Von H. Mittelstaedt 90

Bakteriostatische Wirkung einiger Phenazinderivate auf Mycobacterium tuberculosis, typ. gallinaceus. Von L. Birkofer und A. Birkofer 92

Besprechungen.

Klein, Paul E., Elektronenstrahl-Oszillographen. (Ref.: F. Spitzer) 92

Ramdohr, Paul, Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. (Ref.: C.W. Correns) 93

Moos, A. v., und de Quervain, F., Technische Gesteinskunde. (Ref.: C.W. Correns) . . . 93

Kamen, M., Radioaktive Indikatoren in der Biologie. (Ref.: G. Hevesy) 94

Karrer, P. und Jucker, E., Carotinoide. (Ref.: R. Kuhn) 94

Warburg, O., Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten. (Ref.: K. Lang) . . . 94

Timoshenko, S. und Young, D. H., Advanced Dynamics. (Ref.: R. Grammel) 95

Murneek, A. E. and Whyte, R. O., Vernalization and Photoperiodism. (Ref.: R. Harder) 95

Ausgegeben im Mai 1949.

Im Sommer wird erscheinen: **Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften**

Herausgegeben von

S. FLÜGGE · F. TRENDELENBURG · P. HARTECK

Unter Mitwirkung von

W. BOTHE und F. HUND

Zweiundzwanzigster Band · Mit 192 Abbildungen · Etwa 270 Seiten · Etwa 24,— DMark

Inhaltsverzeichnis: Transurane. Von Professor Dr. S. Flügge, Marburg-Lahn · Die Elektronenschleuder. Von Professor Dr. H. Kopfermann, Göttingen · Die Entwicklung der Elektronenlawine in dem Funkenkanal. Von Professor Dr. H. Raether, Sceaux/Seine · Molekulare Schallabsorption und -dispersion. Von Professor Dr. H. Kneser, Göttingen · Röntgenbestimmungen der Atomanordnung in flüssigen und amorphen Stoffen. Von Professor Dr. H. Glocker, Stuttgart · Neuere Ergebnisse in der kosmischen Strahlung. Von Dr. E. Bagge, Göttingen · Ionosphäre. Von Professor Dr. J. Zenneck, Althegnenberg/Obb.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen vorerst etwa halbmonatlich und können durch jede Sortimentsbuchhandlung bezogen werden. Preis für 12 Hefte mit zusammen etwa 24 Druckbogen 24,— Mark, für das einzelne Heft 2,50 Mark zuzüglich Postgebühren.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung aller in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihrer Verwendung für fremdsprachliche Ausgaben vor.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden vom Springer-Verlag, Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1, angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag

Berlin-Charlottenburg 2 Jebensstraße 1 — **Göttingen** Weender Straße 60

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichungen zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind, und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „K.O.M." („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platz- und Papiermangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne K.O.M. nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Autoren, namentlich solche, welchen die Gepflogenheiten bei Veröffentlichungen in den „Naturwissenschaften" noch nicht bekannt sind, werden gebeten, in die ausführlichere Darstellung der allgemeinen redaktionellen Richtlinien Einblick zu nehmen, welche in Heft 1 des 33. Jahrgangs abgedruckt sind. Ergänzend sei hier bemerkt, daß die Rubrik „Tagesnotizen" in Zukunft nicht fortgeführt wird, daß also Einsendungen für diese zwecklos sind.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Bürgerstraße 50.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Bei photographischen Abbildungen (Autotypien) kann das Druckergebnis auf dem heute zur Verfügung stehenden Papier nur in seltenen Fällen wirklich befriedigen. Es ist deshalb ratsam. Autotypien nach Möglichkeit zu vermeiden. In vielen Fällen läßt sich das Wesentliche durch eine Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren erhalten in jedem Fall eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung (mit einem Vermerk, ob der Beitrag druckfertig oder eine Revision erforderlich ist) erbeten wird.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen, und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Soeben erschien: **Der Züchter** Zeitschrift für theoretische und angewandte Genetik

Sonderheft 1948 · Genetisch-pflanzenzüchterische Bibliographie

1939-1946 (1947) 287 Seiten. DIN A 4. DMark 28,—

Herausgegeben von **H. STUBBE**

Das Sonderheft enthält über 13 000 Zitate der während des Krieges erschienenen Literatur auf genetisch-pflanzenzüchterischem Gebiet und der angrenzenden Disziplinen. Eine wesentliche Unterlage für diese Arbeit bilden die Plant Breeding Abstracts des Commonwealth Bureau of Plant Breeding and Genetics in Cambridge. Ferner wurden einige andere Literaturzusammenstellungen benutzt, so die Resumtio Genetica, die von Buzatti-Traverso: Genetic Research in Italy and Germany (Heredity, Vol.1), die vom Institute of Genetics, University of Lund: List of Publications 1939-1945, und die von A. Ernst und M. Ernst-Schwarzenbach zusammengestellte Bibliographie Genetica Helvetica (1936-1946).

SPRINGER-VERLAG / BERLIN GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

36. Jahrgang Heft 3*) 1949

Zur geistesgeschichtlichen Stellung der deutschen Geologie.

Von R. Brinkmann, Rostock.

Die Entwicklung, die eine Wissenschaft in ihrem geschichtlichen Werdegang genommen hat, läßt sich auf zweierlei Weise betrachten. Man kann sie als den Pfad zu Fortschritt und Erkenntnis schildern, den führende Forscher gebahnt haben (1). Man kann aber auch — und so soll es hier geschehen — die zurückgelegte Strecke nochmals abschreiten in der Besinnung darüber, warum gerade dieser Weg eingeschlagen wurde.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, geologisches Geschehen zu sehen und zu deuten. Welche Auffassung von der Erdgeschichte hatten die deutschen Geologen vor 100 Jahren; welche Wandlungen haben sich hierin bis heute vollzogen? Wie war das Weltbild gestaltet, das frühere Generationen vor Augen hatten; auf welchen geistigen Voraussetzungen beruhte es? Das sind einige der wesentlichen Fragen, die sich an unseren Gegenstand knüpfen. Um sie beantworten zu können, bedarf es eines Einblicks in den Entwicklungsgang, den die Hauptzweige der Geologie seit dem vorigen Jahrhundert bei uns genommen haben.

Am geradlinigsten bildeten sich die Anschauungen über die geologische Rolle des Meeres fort. Durch den Sintflutbericht war man seit jeher mit dem Gedanken einer ehemaligen Überflutung des festen Landes vertraut und sah nichts Auffälliges darin, die Bodenablagerungen vorzeitlicher Meere heute auf dem Trockenen zu finden. Angesichts des geringen Interesses, das die Nautik ehedem am Meeresboden abseits der Küste nahm, waren die marinen Bildungen früherer Erdperioden den Geologen bald besser bekannt als diejenigen der heutigen Zeit. Dieser ungleiche Fortschritt unserer Kenntnisse machte die Ausdeutung der fossilen Meeresablagerungen, ihre Zuordnung zu den rezenten und ihre Einfügung in eine der gegenwärtigen entsprechende Umwelt zum Hauptproblem der marinen Sedimentkunde. Doch auf dem Wege zu diesem Ziele geriet man anfangs auf abseitige Bahn. Die Vorarbeiten für die Verlegung der ersten Überseekabel führten die Ozeanographie um die Mitte des vorigen Jahrhunderts vom Strandsaum unvermittelt auf das hohe Meer. Man lernte die Ablagerungen vom Boden der Tiefsee kennen und glaubte in ihnen das heutige Gegenstück zu vielen der vorzeitlichen marinen Schichtgesteine, insbesondere der dichten Kalke und der Schreibkreide wiedergefunden zu haben. Vor allem K. v. Gümbel (1878), einer der ersten Erforscher der rezenten Meeresabsätze, verfocht diese Ansicht. Erst J. Walther erkannte 1890, daß man bei diesem Vorgehen einen Meeresbereich ganz übersehen hatte. Zwischen Strand und Tiefsee schaltet sich die Flachsee ein — nicht als bloße Übergangszone, sondern als eigener Raum mit seinen besonderen Ablagerungen. Er ist für den Geologen um so wichtiger, als, wie Walther zeigen konnte, die Meeressedimente früherer Erdperioden zum ganz überwiegenden Teil der Flachsee entstammen.

Die Erforschung der geologischen Vorgänge auf dem Festlande ging verschlungenere Wege, aber gerade darum ist es für unsere Fragestellung besonders fruchtbar, ihnen zu folgen. In der Lehre vom Boden hielt man lange Zeit die oberflächliche Lockerkrume für ortsfremder Herkunft und sah sie für den verschwemmten Absatz letzter sich verlaufender Fluten an, als diese einst das feste Land in seiner heutigen Gestalt freigaben. Erst F. Senft und B. v. Cotta leiteten um 1850 den Boden aus der Verwitterung des unterlagernden Gesteins her. In der Morphologie war es ähnlich. Auch hier waren es zur Hauptsache vorzeitliche Kräfte, die man für die Formung der Landschaft verantwortlich machte. Die Täler wurden als klaffende tektonische Spalten gedeutet, die durch das fließende Wasser wenig ausgestaltet waren. Nur langsam vermochten die Gebr. Schlagintweit, Alb. Heim und A. Philippson der Erosion in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts den gebührenden Platz zu erkämpfen. Die Entstehung der Rumpfflächen wurde von F. v. Richthofen auf die abradierende Tätigkeit der Brandungswoge zurückgeführt. Erst kurz vor der Jahrhundertwende setzten sich die Anschauungen der amerikanischen Schule über die subaerische Formung der festländischen Ebenheiten auch in Deutschland durch.

Das geringe Gewicht, das die Geologen vor 100 Jahren der Erforschung der gegenwärtigen Vorgänge beimaßen, ließ sie die Bedeutung der festländischen Kälte- und Trockengebiete ganz verkennen. Die Gletscher galten als örtliche Erscheinungen der Hochgebirge. Erst in den Jahren nach 1870 fanden die Berichte über die polaren Inlandeisfelder stärkere Beachtung und leiteten zu einer zutreffenden Beurteilung der Bildungen des Eiszeitalters, die man vordem für die Hinterlassenschaft großer Fluten gehalten hatte. Vornehmlich A. Penck und E. v. Drygalski waren im Verein mit nordischen Geologen in dieser Richtung bemüht. Noch länger hielt sich die Meinung, die weiten, von salzigen Senken durchsetzten Sandflächen der Wüste seien trockengelaufener Meeresgrund. Sie galt bis 1883, als K. v. Zittel den Formenschatz der Sahara erstmals auf das fließende Wasser und den Wind zurückführte. Welcher dieser beiden Faktoren den größeren Anteil hatte, war freilich noch lange strittig. Hier bezeichnen die Standpunkte von J. Walther (1891), S. Passarge (1904) und E. Kaiser (1926) den weiteren Weg der Forschung.

Dem Wasser als dem die Erde von außen her formenden Agens wirkte nach den im vorigen Jahrhundert gültigen Vorstellungen das Feuer aus dem Innern unseres Planeten entgegen. Das Feuer hatte die Urgestalt des Erdballs und seiner Oberfläche geschaffen; unablässig suchte es die Höhenunterschiede gegenüber dem ausgleichenden Streben des Wassers aufrechtzuerhalten. In den Vulkanen trat das Zentralfeuer zutage, von der Erforschung des Vulkanismus erwartete man daher den tiefsten Einblick in das Wirken der innenbürtigen Kräfte. L. v. Buch hatte sich in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts dieser Aufgabe gewidmet. Ihm folgten R.

*) Ausgegeben im Mai 1949.

Bunsen, H. Rosenbusch, W. Branca, P. Niggli und H. Cloos in der Erklärung der Phänomene, die sich an das Auftreten schmelzflüssiger Magmamassen in der Erdrinde knüpfen.

Es ist verständlich, daß der Vulkanismus als die einzige sichtbare Lebensäußerung des Erdballs in den Mittelpunkt des damaligen geologischen Lehrgebäudes rücken mußte. Vulkanismus, Erdbeben und Krustenbewegungen wurden unter dem Eindruck der Einheit aller endogenen Vorgänge als Folgeerscheinungen von unterirdischen Magmaströmungen aufgefaßt. In der Tektonik richtete sich der Blick infolgedessen vorzugsweise auf die vertikalen Verstellungen. Die Gebirge dachte man sich durch magmatische Hebungen entstanden, bei denen die Erdrinde in Schollen zerbarst. Erst spät zog man aus der seit jeher verbreiteten Vorstellung von der allmählichen Abkühlung der Erde die Folgerung, daß die Erdkugel schrumpfen und ihre Oberflächenhaut sich durch Runzelung verkleinern müsse. E. Sueß verhalf 1875 diesem Gedanken bei uns zum Durchbruch. Überall erkannte man nun in den Lagerungsformen der Gesteine die Spuren horizontaler Spannungen und seitlicher Einengung. Alb. Heim deutete auf dieser Grundlage den Bau der Alpen. H. Cloos machte uns die Krustendeformationen vom mechanischen Gesichtspunkt aus verständlich. H. Stille verfolgte die Bildung der Gebirge nach Zeit und Raum über die ganze Erde. Zugleich lockerten und belebten sich unsere Vorstellungen über das tektonische Geschehen. Früher hatte man die Festländer und Meere als starre Formen angesehen, als Aufragungen, die abgetragen und Niederungen, die aufgefüllt wurden. Jetzt erkannte man sie als bewegte Gebilde im Rahmen eines weitgespannten Wellenwurfes der Kruste, als Aufwölbungen, die im Maße ihrer Erniedrigung aufstiegen und als Becken, die mit dem Fortschreiten der Sedimentation stetig einsanken. Die Gebirge, deren Entstehung man anfangs in die Urzeit der Erde zurückgeschoben hatte, dann auf einige wenige Auffaltungsepochen der geologischen Vergangenheit beschränkt glaubte, erwiesen sich als in zahlreichen, über die ganze Dauer der Erdgeschichte verteilten Phasen gebildet.

Stellen wir nach diesem Überblick über die deutsche Geologie seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts erneut die Frage nach den tragenden Ideen jener Tage, so fallen uns mancherlei Unterschiede gegenüber der heutigen Art auf, geologische Vorgänge zu sehen und zu deuten.

Besonders spürbar ist ein Gefühl der Distanz gegenüber den Ereignissen und Gebilden der Vorzeit. Der damalige Geologe empfand sich gewissermaßen in der Rolle eines Zuschauers, der das Theater nach Aktschluß betritt und sich nun bemüht, den Gang der Handlung nach den Versatzstücken zu erraten. Gleichsam als Unbeteiligter trat er der Erdgestalt als einem abgeschlossenen und in vergangener Zeit vollendeten Bauwerk gegenüber. So fest war er überzeugt, mit der Gegenwart habe eine neue Ära der Erdgeschichte begonnen, daß er ohne Bedenken für die Vorzeit andere geologische Kräfte als die heute wirkenden annahm. Vor allem der Gedanke, daß die Landschaftsformen und die Gesteine des Festlandes von den Meeresfluten hinterlassen seien, kehrte in mancherlei Gestalt immer wieder.

Bemerkenswert ist sodann, welch anderen Begriff man von der geologischen Zeit hatte. Man war überzeugt, daß der Werdegang der Erde von kurzer Dauer gewesen sei und hielt einige Jahrtausende schon für hoch gegriffen. Wollte man die Vielfalt vorzeitlichen Geschehens in dieser Spanne unterbringen, dann war es nur unter der Annahme möglich, daß sich die geologischen Vorgänge früher abrupt und mit katastrophaler Schnelle abgespielt hatten. In vielen der damaligen Lehrmeinungen offenbart sich dieses Geizen mit der Zeit. Fauna und Flora sollten durchgreifend von Schicht zu Schicht wechseln. Die Bildung von Kohle und Erdöl schien nur durch die Massenvernichtung von Organismen möglich. Unter den innenbürtigen Erscheinungen wurden die „instantanen" plötzlichen Vorgänge, wie Vulkanausbrüche und Erdbeben, weit mehr gewürdigt als die langsamen „säkularen" Bewegungen der Kruste. Mehr als heute machte man ferner magmatische Vorgänge für die Entstehung gewisser Gesteine verantwortlich, die wir jetzt für einfache Absätze der Oberflächengewässer halten.

Ein drittes bezeichnendes Element ist die statische Auffassung, die man dem Erdgeschehen unterlegte. Man vermochte sich das Wirken der geologischen Kräfte nicht anders als im Nacheinander vorzustellen. Die Ansicht, daß eine Scholle sich zuerst hebt und erst danach die Abtragung einsetzt, hielt sich bis in unser Jahrhundert und wurde erst 1924 durch W. Penck endgültig widerlegt. In entsprechender Weise nahm man an, daß sich die Bildung von Ablagerungen in präexistierenden, allmählich von den Sedimenten aufgefüllten Hohlformen vollziehe.

Alle diese besonderen Züge damaliger Naturanschauung wurzeln in der Lehre von A. G. Werner (1780). Der Ausgangspunkt seiner geogenetischen Theorie war ein allgemeiner heißer Urozean, aus dessen allmählich erkaltenden Gewässern sich die Gesteine in der Reihenfolge abnehmender Kristallinität ausschieden. Beim Sinken des Wasserspiegels gaben die Fluten die Erdfeste in ihrer heutigen Gestalt frei, zuerst die granitischen Höhen der Gebirge, zum Schluß das Schwemmland mit seinen jungen Absätzen. Seit Werner seine Theorie dargelegt hatte, waren zwar manche Einseitigkeiten, wie die Mißachtung der innenbürtigen Kräfte und die ausschließlich wässerige Bildung der Gesteine berichtigt, der Kern aber war geblieben. So war um 1850 zwar der Neptunismus in seiner ursprünglichen Gestalt überwunden, der Wernerianismus, wie ich ihn nennen möchte, aber hatte sich behauptet und bildete noch immer die Denkform der damaligen Geologengeneration.

Die Wandlungen, die sich seitdem in dieser Hinsicht vollzogen haben, gingen von einer veränderten Auffassung des Verhältnisses zwischen Gegenwart und Vorzeit aus. Man entdeckte, daß die heute wirkenden Kräfte und Vorgänge gleicherweise in der erdgeschichtlichen Vergangenheit tätig waren. Die Täler stellten keine Spalten dar, die bei der plötzlichen Auftürmung der Gebirge aufgerissen waren, sondern das fließende Wasser hatte sie beharrlich in eine sich langsam hebende Scholle eingesägt. Nachdem schon P. Deshayes 1830 bemerkt hatte, daß die ausgestorbene Schaltierwelt der lebenden mit der Annäherung an die jetzige Zeit immer ähnlicher wird, wies H. G. Bronn 1849 nochmals darauf hin, daß die vorzeitlichen Faunen und Floren nicht unvermittelt wechseln, sondern übergreifend einander Glied für Glied ablösen. H. Göppert trat 1848 für den bodenständigen Aufwuchs der Kohlen ein und damit für die Auffassung, daß sich die Flöze nicht rascher gebildet haben als heute die Moore.

Die Aufzeichnungen der Natur über die Vergangenheit der Erde waren also offenbar, wie es ein Geologe damals ausdrückte, in lebender Sprache geschrieben. Die Gegenwart entbehrte einer besonderen Stellung und war nur ein Augenblick im Flusse der Zeit. Die Kontinuität der erdgeschichtlichen Vorgänge aber war bei der Langsamkeit, mit der sich die geo-

logischen Umbildungen und die organische Entwicklung vollziehen, nur denkbar bei einer sehr langen Dauer des Werdegangs der Erde. So weitete sich das erdhistorische Gemälde und gewann zeitliche Tiefe. Zugleich eröffnete sich damit der Blick für eine dynamische Auffassung des Erdgeschehens, d. h. für die Überzeugung, daß alle geologischen Kräfte ineinanderwirken. Eine wichtige Frucht dieser neuen Art, die Dinge zu sehen, ist der von E. Sueß und H. Stille im Anschluß an J. Dana entwickelte Begriff der Geosynklinalen. Gewisse Krustenfelder sinken säkulär im Schrittmaße des Absatzes, und aus den sedimenterfüllten Trögen steigen später in den Faltungsphasen die Gebirge empor.

Dieser ganze Anschauungswechsel ist zweifellos durch das stärkere Eindringen der Ideen Huttons und Lyells in die deutsche Geologie veranlaßt worden. J. Hutton suchte 1785 das Erdgeschehen aus natürlichen Ursachen zu begreifen. Gleich wie Newton die Grenzenlosigkeit des physikalischen Raumes, so erfaßte Hutton die Unendlichkeit der geologischen Zeit, in deren Lauf sich die irdischen Vorgänge seit fernster Vergangenheit bis in alle Zukunft in steter gesetzmäßiger Folge abspielen. Ch. Lyell hatte 1830 diese Gedanken wieder aufgenommen und erneut betont, daß uns allein die Beobachtung der gegenwärtigen Veränderungen den Schlüssel für das Verständnis der Vergangenheit liefert. Im Laufe des vorigen Jahrhunderts wurde Huttons und Lyells Lehre ebenso wie Werners Doktrin in mancher Hinsicht abgeändert. Die einseitige Betonung, die Hutton der Gesteinsbildung auf feurigflüssigem Wege beigelegt hatte, wurde ebenso wie der allzu uniformitarische Standpunkt Lyells, der anfangs sogar die Evolution der organischen Welt geleugnet hatte, ins Gleichgewicht gerückt. Der Plutonismus wandelte sich zum Aktualismus, doch der Grundgedanke, die Vorzeit an der Gegenwart zu messen, blieb gewahrt und gewann an Raum.

Doch was sich seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts vollzog, war keine bloße Überwindung Werners durch Hutton, vielmehr eine Durchdringung beider Vorstellungswelten. Von Werner stammt der Entwicklungsgedanke, die Überzeugung vom einmaligen, unwiederholbaren Ablauf der Erdgeschichte. Auf Hutton geht die Idee von der Naturgesetzlichkeit der geologischen Vorgänge zurück. Besonders anschaulich stellt sich das Ergebnis dieser Verschmelzung in unserem heutigen geologischen Zeitbegriffe dar. Die vektorielle Komponente, die Zeit als Fortschritt und Werden, ist dem Wernerianismus entliehen. Die skalare Komponente, die Zeit als endlose Dauer, stammt aus der Begriffswelt des Aktualismus. Auch die Kontraktionstheorie, welche die Krustenbewegungen auf die allmähliche Abkühlung und Schrumpfung der Erde zurückführt, konnte nur auf einer Grundlage erwachsen, an der die beiden Gedankenkreise in gleicher Weise beteiligt waren.

Man würde aber wohl der Bedeutung der Erscheinungen nicht ganz gerecht, wenn man die allmähliche Wendung der deutschen Geologie vom Wernerianismus zum Aktualismus als ein bloßes Ablösen gegensätzlicher Lehrmeinungen oder als einfachen Wechsel zweier Schulen auffassen würde. Es handelt sich vielmehr um eine fundamentale Auseinandersetzung, die bis in weltanschauliche, ja religiöse Sphären hinabreicht.

In Werner lebte die Überzeugung, daß sich die Erschaffung der Welt in der Erdgeschichte darstelle. Die über die ganze Erde gleichartige Folge der Gesteine war ihm Ausdruck göttlichen Waltens. Deshalb der gestufte, mit einem krönenden Abschluß endende Aufbau der geologischen Perioden. Deshalb jenes Gefühl der Fremdheit und Beziehungslosigkeit zwischen Vorzeit und Gegenwart, die sich als die Epoche der Schöpfung und die Zeit der Vollendung gegenüberstanden. Deshalb schließlich auch das statische Denken, das die Erdgeschichte in eine Folge von Stadien auflöste.

Auf einem ganz anderen Boden waren die Anschauungen von Hutton und Lyell erwachsen. Für sie lag die Schöpfung der Welt in fernster, unserem Verstande unerreichbarer Vergangenheit. Erst mit dem Tage, an dem Gott seine Herrschaft an die Naturgesetze abgetreten hatte, begann die Geschichte der Erde im wissenschaftlichen Sinne. Grenzenlose Zeiträume sind seitdem verflossen, doch deutet noch kein Zeichen auf ein Ende hin.

Die Einsicht, in welchem Maße die wissenschaftliche Haltung auf religiösen Überzeugungen beruhte, vermittelt uns ein tieferes Verständnis für die geistigen Strömungen, welche die deutsche Geologie im letzten Jahrhundert bewegten. Die Wendung von Werner, für den Gott noch in der Welt wirkte, über Hutton, wo er nur noch den Anstoß gab, bis zur Forschung unserer Tage, die das religiöse Fundament ganz aufgegeben hat, stellt sich uns danach nur als der besondere Weg dar, den die Geologie im Zuge der Säkularisation des wissenschaftlichen Denkens und der Entgöttlichung der wissenschaftlichen Welt beschritten hat, welche das verflossene Jahrhundert ganz allgemein kennzeichnen.

Wie lebendig die von Werner und Hutton vertretenen Naturansichten in den Menschen des 19. Jahrhunderts waren, wird darin offenbar, daß sie auch in der bildenden Kunst zum Ausdruck kamen. Unter den Romantikern verlieh vorzüglich C. D. Friedrich dem Wernerianismus malerische Gestalt, während die Landschaften J. A. Kochs aktualistischen Geist atmen (2). Friedrich sah die Welt in der erhabenen Würde einer göttlichen Schöpfung, die unverändert vom Anbeginn der Tage bis auf unsere Zeit gekommen ist. Überwältigt verharren die rückblickenden Figuren seiner Bilder in andächtiger Betrachtung. In Kochs Gemälden herrscht an Stelle ewiger Ruhe der Kampf zwischen den Gebirgsgewalten und den Naturkräften, die oft im Motiv des Wasserfalls symbolisiert erscheinen. Es sind Erdlebenbilder im Sinne von C. G. Carus, deren Berggestalten gewachsen und geworden sind und deren heroische Haltung auf dem Widerstreit zwischen den beharrenden und den zerstörenden Mächten beruht.

Die Auseinandersetzungen über die Grundfragen der Geologie sind heute auf der weltanschaulichen Ebene beendet. Auf der wissenschaftlichen aber gehen sie weiter; jede umfassende Problemstellung rollt die Gegensätze, zwischen wernerianischer und aktualistischer Auffassung von neuem auf. In der Deutung der vorpaläozoischen Urzeit der Erde etwa stehen die Anschauungen von K. v. Gümbel (1868), der die Ablagerungen jener Ära als unter besonderen Bedingungen entstanden ansah, den Ansichten von H. Rosenbusch (1889) gegenüber, für den das Grundgebirge, seiner sekundär erworbenen metamorphen Tracht entkleidet, das Bild einer normalen Gesteinsfolge bot. Die Hypothesen über die vorzeitlichen Klimaschwankungen scheiden sich in eine erste Gruppe, die einmalige kosmisch-solare Ursachen annimmt, und eine zweite, die mit wiederholbaren Konstellationen im Umlauf der Erde um die Sonne oder in der Verbreitung von Land und Meer rechnet. Wiederum der gleiche Gegensatz tritt in den Erörterungen über Zeitmoden der Gesteinsbildung zutage. J. Walther (1909) und E. Kaiser (1931) bejahten deren Vorhandensein und suchten zu zeigen, daß gewisse, nur in älteren Erdperioden auftretende Sedi-

mente einer besonderen Umwelt, der pflanzenleeren Urwüste entstammen müßten. W. Salomon (1924) meinte andererseits, daß jedes Gestein zu allen Zeiten der Erdgeschichte sich hat bilden können. Wernerianisches Denken offenbart sich in der Erklärung der Überflutungen des Festlandes durch eustatische Spiegelschwankungen des Weltmeeres (E. Sueß 1880), aktualistisches in der Deutung durch Krustenbewegungen (H. Stille 1909). Ob man die Erscheinungen der Gebirgsbildung als phasenhaft gegliedert, ob man sie als kontinuierlich ablaufend ansieht, hängt von der Einstellung zu den gleichen Grundauffassungen ab.

So ist die Haltung der Geologie zu vielen bewegenden Fragen ihres Forschungsbereiches auch heute noch zwiespältig und schwankend. Auf der einen Seite die Neigung, die Erdgeschichte mit Werner in zielstrebiger Entwicklung und phasenhafter Akzentuierung zu sehen. Auf der anderen Seite die Überzeugung des Aktualismus, welche die irdische Vergangenheit zu einer steten Wiederholung der Gegenwart nivellieren möchte. Finale oder kausale Auffassung des Erdgeschehens, Erdgeschichte als Schicksal oder Erdgeschichte als Gesetz sind auch heute noch die großen Gegensätze.

Zwischen diesen Polen, wechselnd bald von einem, bald vom andern stärker angezogen, sucht die Geologie gegenwärtig ihren Weg. Das Experiment in den wahren Dimensionen, den räumlichen wie den zeitlichen, ihrer Gegenstände ist ihr meist versagt. Verkleinerte Modelle vermögen wohl Analogien, doch keine Beweise zu bieten. Auch das Mittel der Statistik, das der in ähnlicher Lage befindlichen Astronomie zur Verfügung steht, kann angesichts des einzigen Objektes, der Erde, oft keine Hilfe bieten. Je tiefer die Forschung dringt, desto mehr wird sie der individuellen Züge unseres Planeten inne, der besonderen geochemischen Elementkombination des Erdballs, der Bedingtheit des tektonischen Baues der Kruste durch uralte Lineamente, der Einzigartigkeit der organischen Entwicklung. Aber wenn dergestalt auch exakte Lösungen erdgeschichtlicher Probleme selten möglich sind, so bedeutet das doch keinen grundsätzlichen Verzicht. Die Zurückführung des einmaligen Ablaufs der Erdentwicklung auf die allgemein gültigen Naturgesetze bleibt die Aufgabe der Geologie, nur suchen wir heute die Lösung im vermittelnden, im geschichtlichen Sinne. Die Geologie unserer Tage bemüht sich, den Werdegang der Erde historisch zu verstehen und jede Epoche der irdischen Vergangenheit ohne vorgefaßte Prinzipien aus sich selbst heraus zu begreifen.

Eingegangen im Februar 1949.

Literatur.

(1) Zittel, K. v., Geschichte der Geologie und Paläontologie. München-Leipzig 1899. - Semper, M., Die geologischen Studien Goethes. Leipzig 1914. Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft. Festband 100. Erscheint 1949. Pfannenstiel, M., Hundert Jahre europäische Geologie. Diese Zs. Jg. 35, S.97. 1948. —(2) Lutterotti, O. R. v., J. A. Koch. Berlin 1940. Nemitz, F., C.D. Friedrich. München 1938.

Rückschau und Ausblick auf die Erforschung der Meteore.

Von C. Hoffmeister.

In der Entwicklung eines Forschungsgebietes entstehen in größeren Abständen Situationen, die den Forscher veranlassen, seine Gedanken und Ansichten einem weiteren Leserkreise vorzulegen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn neue Ergebnisse erlangt worden sind, die über den engen Bereich des Spezialgebietes hinausreichen, oder wenn die Erlangung solcher neuen Ergebnisse in sicherer Aussicht steht. Im ersteren Falle handelt es sich um die Mitteilung der Ergebnisse selbst, im zweiten Falle darum, durch einen zusammenfassenden Rückblick gewissermaßen die Basis zu schaffen für das kommende Neue. Als ich zum ersten Male über den hier behandelten Gegenstand in den „Naturwissenschaften" schrieb (1), im Jahre 1917, war der zweite Fall gegeben: Die Verallgemeinerung der Lehre vom kometarischen Ursprung der Meteore hatte sich als nicht geeignet erwiesen, den beobachteten Erscheinungen voll gerecht zu werden, und die Erfahrungen an großen Meteoren, insbesondere der häufige Nachweis hyperbolischer Bahnen, legte den Gedanken nahe, daß auch unter den kleinen Meteoren, die gemeinhin als Sternschnuppen bezeichnet werden, ein wesentlicher Anteil mit hyperbolischen Bahnen vorhanden sein könne. Schrieb man diesem Anteil eine im allgemeinen regellose Verteilung der Bewegungsrichtungen zu, so wurde den Erscheinungen des Gesamtphänomens mit einer solchen Annahme besser Genüge geleistet, als es durch Aufteilung in eine endliche Anzahl kometarischer Ströme möglich war.

Dies war die Situation im Jahre 1917. Der wirkliche Nachweis der Existenz einer starken interstellaren Komponente unter den schwächeren Meteoren wurde erst später erbracht, konnte aber damals schon mit einiger Sicherheit vorausgesehen werden. Heute ist die Situation in einer Hinsicht ähnlich: Die Anwendung neuer Beobachtungsmethoden eröffnet Möglichkeiten, an die man noch vor wenigen Jahren kaum denken konnte, und wieder können wir mit Sicherheit voraussehen, daß in den nächsten Jahren sehr wesentliche neue Ergebnisse erlangt werden, wenn wir auch weniger sicher abschätzen können, welcher Art sie sein werden, und wenn auch vielleicht nicht viel an unseren Ansichten über die grundsätzliche Struktur des Phänomens geändert werden wird, es sich vielmehr in der Hauptsache um einen Ausbau und eine Vertiefung bereits erlangter Einblicke handeln wird. Aber daneben ist auch die obenerwähnte erste Voraussetzung erfüllt, indem sehr wesentliche Fortschritte bereits erzielt sind und darauf warten, einem größeren Leserkreise mitgeteilt zu werden. Es besteht um so mehr Veranlassung, vorausschauend und rückblickend Rechenschaft abzulegen über den Stand und die Entwicklung des hier behandelten Forschungsgebietes, als die gegenwärtige Lage vielleicht auch einen grundsätzlichen Wendepunkt in der Methodik bedeutet. Es ist nicht allein das Aufkommen jener neuen Beobachtungsverfahren, das diese Lage herbeigeführt hat, sondern ebensosehr die Erschöpfung der Möglichkeiten, die in den älteren Verfahren lagen.

Die astronomische Forschung der verflossenen Jahrzehnte hat mehr und mehr gelernt, neben der Beschäftigung mit den großen Körpern, den Planeten und Sternen, auch die Verhältnisse des interplanetaren und interstellaren Raumes in Betracht zu ziehen. Schon zu einer Zeit, als physikalische Probleme nicht im Vordergrund des Interesses standen,

waren es die Probleme der klassischen Astronomie, die dazu zwangen, jene Verhältnisse zu berücksichtigen. Hier ist z. B. zu nennen die Frage der Umlaufverkürzung des Enckeschen Kometen, zu deren Erklärung die Hypothese einer Bewegung im widerstehenden Mittel in Betracht gezogen worden ist, ferner die Arbeiten über die Gravitationswirkung der Massen des Zodiakallichts im Hinblick auf die Säkularstörung des Merkur-Perihels. Die Entwicklung der Sternphysik brachte dann immer neue Hinweise, teils auf Wechselwirkungen zwischen den Sternen und dem umgebenden Raum, teils auf Effekte, die durch die Übertragung des Lichtes über sehr weite Entfernungen in einem nicht völlig materie freien Raum zustande kommen. Auf der einen Seite war es die Entdeckung der ruhenden, interstellaren Absorptionslinien im Spektrum vieler Sterne, auf der anderen Seite die Untersuchungen über die Dunkelwolken, welche zeigten, daß sowohl die Betrachtung der Eigenschaften des einzelnen Sterns als auch diejenige der Anordnung der Sterne im Gesamtsystem, die Stellarstatistik, zu entstellten Ergebnissen führten, wenn man nicht auf die Verhältnisse des vom Licht durchsetzten Raumes Rücksicht nahm.

Etwa gleichzeitig mit den grundlegenden Arbeiten über die Dunkelwolken wurde auch die interstellare Herkunft eines Teils der Sternschnuppen entdeckt (2), und es lag nahe, zwischen beiden Erscheinungen eine Verbindung herzustellen, zumal begründete Ursache zu der Annahme besteht, daß unser Sonnensystem selbst sich innerhalb eines verdunkelten Gebietes bewegt, welches die Verbindung bildet zwischen den am Himmel beobachteten großen Dunkelgebieten in den Sternbildern Taurus und Auriga einerseits, Ophiuchus andererseits. Wenn es auch von Anfang an keinem Zweifel unterlag, daß die Absorptionswirkung der Dunkelwolken im wesentlichen sehr viel kleineren Partikeln zuzuschreiben war, als sie uns in dem materiellen Substrat der Sternschnuppen entgegentreten, so war doch der direkte Nachweis eines Massenzuflusses vom interstellaren Raum in das Sonnensystem und damit in die Erdatmosphäre in dieser Hinsicht von großem Interesse.

Aber auch noch nach einer ganz anderen Richtung hin begann das Gebiet der Meteore erhöhte Bedeutung zu gewinnen. Mit der fortschreitenden Entwicklung der Funktechnik setzte eine intensive Erforschung der irdischen Hochatmosphäre, insbesondere jenes Teils, den man die Ionosphäre nennt, ein; und die Erkenntnis, daß die Zustände der Ionosphäre kaum durch Wirkungen vom Erdkörper, jedoch sehr stark und fast ausschließlich durch Wirkungen vom Weltraum her, insbesondere durch die kurzwellige Sonnenstrahlung, bestimmt werden, lenkte die Aufmerksamkeit auch auf die Rolle des kosmischen Massenzuflusses, der in den Erscheinungen der Meteore seinen sichtbaren Ausdruck findet.

Ein Zusammenwirken dieser eben geschilderten Umstände mit der oben erwähnten Erschließung ganz neuer Beobachtungsmöglichkeiten hat zur Folge gehabt, daß gegenwärtig der Erforschung der Meteore, insbesondere in England und Nordamerika, ein so großes Interesse entgegengebracht wird wie wohl kaum jemals zuvor. Schon aus diesem Anlaß möchte es erwünscht erscheinen, einen breiten Leserkreis über Sinn und Zweck dieser Arbeiten zu unterrichten.

Wie bereits oben erwähnt, war es noch bis weit in dieses Jahrhundert hinein die vorherrschende Lehrmeinung, daß mindestens die kleineren Meteore, die Sternschnuppen, vorwiegend oder ausschließlich aus dem Zerfall der Kometen herrühren. Diese Anschauung war recht gut begründet, erstens dadurch, daß für die Meteore einiger der reichsten Ströme jener Zusammenhang mit einem erzeugenden Kometen direkt zu beweisen war, und schließlich auch dadurch, daß sich die Entstehung solcher kometarischer Ströme aus Kometen in einigen Fällen sozusagen unter unseren Augen vollzogen hat. An der Tatsache selbst war und ist also gar nicht zu zweifeln. Was die Kritik auf den Plan rief, war die Verallgemeinerung jener Ansichten. Die Kritik stützte sich dabei auf zwei Umstände: Erstens gibt es eine ganze Anzahl sogar recht auffälliger Meteorströme, für die kein erzeugender Komet nachgewiesen werden konnte, zweitens hatten alle Versuche, den Erscheinungen des gesamten Phänomens durch die kometarische Hypothese gerecht zu werden, zu keinen brauchbaren Ergebnissen geführt. Insbesondere blieb der sichere Nachweis eines Zusammenhangs zwischen Kometen und Meteorströmen trotz aller vielfältigen Bemühungen auf ganz wenige Fälle beschränkt. Das unzweifelhafte Vorkommen von hyperbolischen Bahnen als Hinweis auf interstellare Herkunft bei großen Meteoren legte den Gedanken nahe, daß diese Eigenschaft nicht auf relativ große Massen beschränkt sein könnte, und, wie schon erwähnt, gelang auch schließlich der Nachweis, daß tatsächlich unter den Sternschnuppenkörpern ein starker Anteil sich befindet, der aus dem Fixsternraum zuströmt und das Sonnensystem in hyperbolischen Bahnen durchsetzt. Mit dieser Entdeckung erfuhr das Phänomen eine Zweiteilung in einen kometarischen und einen interstellaren Anteil. Obgleich seit dieser Entdeckung nunmehr etwa 25 Jahre verstrichen sind, ist der Streit der Meinungen darüber noch nicht ganz zur Ruhe gekommen. Immer wieder machen sich Stimmen bemerkbar, welche bestrebt sind, die Existenz des interstellaren Anteils zu bestreiten, in der Regel jedoch ohne eine brauchbare Ersatzlösung vorzuschlagen.

Man kann diese Versuche ihren Ansatzpunkten nach in zwei Gruppen teilen. Zum besseren Verständnis muß hervorgehoben werden, daß der Nachweis des interstellaren Anteils der Sternschnuppen im wesentlichen indirekt, d. h. in diesem Falle auf statistischer Grundlage geführt werden muß, weil die Beobachtungen des Einzelfalles nach gewöhnlichen Methoden zu ungenau ausfallen, als daß sie irgendwelche Beweiskraft haben könnten. Die Kritiker der ersten Gruppe versuchen glaubhaft zu machen, daß die statistisch ermittelten Effekte auf einer Entstellung der Beobachtungen, insbesondere auf Grund der physikalischen Beziehungen beim Aufleuchten der Meteore in der Erdatmosphäre, beruhen. Es würde sich dabei im wesentlichen um eine Entstellung der beobachteten Meteorhäufigkeiten handeln dadurch, daß Meteore, die die Erde von der Vorderseite treffen und sich mit größerer Geschwindigkeit durch die Atmosphäre bewegen, heller aufleuchten als Rückseitenmeteore von geringerer Relativgeschwindigkeit. Die Berücksichtigung einer solchen Wirkung würde zwar den Effekt, der auf hyperbolische Bahnen hinweist, verstärken, aber in einer so übertriebenen Weise, daß man, um überhaupt zu einer brauchbaren Lösung zu kommen, die Hilfshypothese eines Überwiegens der rechtläufigen Bahnen heranziehen müßte, wodurch der Schluß vom Wechsel der stündlichen Häufigkeit auf die mittlere Geschwindigkeit der Meteore überhaupt illusorisch würde. Die zweite Gruppe von Kritikern stützt sich darauf, daß immer dort, wo wirklich exakte Methoden auf die Geschwindigkeitsbestimmung angewandt wurden, elliptische Geschwindigkeiten herauskamen und ein Nachweis der Existenz hyperbolischer Meteore auf diese Weise noch nicht geführt werden konnte.

Was den ersten Einwand anlangt, so scheint die Kritik von dieser Seite her allmählich zu verstummen,

nachdem sich gezeigt hat, daß, wenn der behauptete Effekt auch wohl vorhanden ist, sein Einfluß doch erheblich geringer ist als zunächst auf Grund unvollkommener physikalischer Theorien angenommen war (3) (4), und daß er überdies durch andere Wirkungen kompensiert wird. Wenn man alle Umstände berücksichtigt, kommt man jedenfalls zu dem Schluß, daß eine leichte Überkompensation ebenso wahrscheinlich ist wie ihr Gegenteil. Mit dieser Auffassung stimmt auch die Erfahrung überein, daß die erhaltene mittlere Geschwindigkeit der hyperbolischen Meteore ziemlich unabhängig von der angewandten Methode ist. Einerlei, ob man die direkten Beobachtungen an großen Meteoren oder die Analyse der täglichen Variation der Sternschnuppenhäufigkeit oder die statistische Verteilung der Bahnrichtungen an der Sphäre (5) oder die sogenannten „rocking mirror"-Beobachtungen (3) (6) zugrunde legt, immer erhält man für die mittlere heliozentrische Geschwindigkeit der nicht zu Strömen gehörenden Meteore Werte zwischen dem 2,0- und 2,5fachen der Kreisbahngeschwindigkeit, Werte also, die erheblich höher liegen als der der Parabelbewegung entsprechende Wert $\sqrt{2} = 1.414$.

Auf den zweiten Einwand werde ich am Ende dieses Aufsatzes zurückkommen, möchte aber schon an dieser Stelle betonen, daß alle jene exakten Beobachtungsverfahren mit sehr starken Auswahleffekten behaftet sind, die eine Bevorzugung der hellen und langsamen Meteore oder eine solche von Meteoren bestimmter Bewegungsrichtung zur Folge haben und damit die hyperbolischen Sternschnuppen praktisch von der Beobachtung ausschließen.

Zusammenfassend kann also wohl behauptet werden, daß die Existenz eines starken interstellaren Anteils unter den schwächeren Meteoren nicht mehr bezweifelt werden kann. Die Zweiteilung des Phänomens in einen kometarischen und einen wahrscheinlich erheblich stärkeren interstellaren Anteil ist der herrschende Wesenszug der Lehrmeinung bis fast auf den heutigen Tag. Erst vor ganz kurzer Zeit hat dieses Bild zwar nicht gerade eine grundsätzliche Umgestaltung, wohl aber eine merkliche Korrektur erfahren durch die Auffindung einer dritten Komponente. Bereits bei früheren Gelegenheiten waren dann und wann Einzelfälle (7) (8) oder statistische Verteilungen (9) untersucht worden, in denen sich als kosmische Bahnen Ellipsen kurzer Umlaufzeit, gelegentlich sogar solche von kreisähnlicher Gestalt, ergaben. Wie oben erwähnt, sind solche Meteore bei der Anwendung genauester Verfahren der Geschwindigkeitsbestimmung, insbesondere den photographischen Doppelanschnitten mit rotierendem Sektor, stark begünstigt. Und solange nicht großes Material zur Verfügung stand, konnte man immerhin annehmen, daß es sich um Einzelfälle handelte, vielleicht um solche Körper, deren Bahnen durch planetarische Störungen stark verändert waren. Die jüngsten Ergebnisse haben indessen gezeigt, daß hier eine wohldefinierte Gruppe im Gesamtphänomen besteht, die von den anderen beiden Gruppen sowohl ihrer kosmischen Stellung als ihren sonstigen Eigenschaften nach scharf geschieden ist (10). Das Ergebnis ist insofern überraschend, als dieser Gruppe einige längst bekannte, zum Teil recht starke Meteorströme zugeschrieben werden müssen, und zwar gerade jene Ströme, für die es bisher nicht möglich gewesen war, einen erzeugenden Kometen aufzufinden. Etwa um 1938 war erkannt worden, daß es Ströme gibt, die sich von den kometarischen Strömen durch die außerordentlich lange Dauer ihrer Aktivität unterscheiden (11). Es sind dies insbesondere die Scorpius-Sagittariiden mit dem Maximum im Juni und die Tauriden mit dem Maximum im November, deren Ausstrahlungspunkte je fast während dreier Monate nachweisbar sind und dabei einen Bogen von fast 70° größten Kreises in der Nähe der Ekliptik durchlaufen. Neben diesen beiden stärksten Strömen gehören zu derselben Gruppe noch die schwächeren Virginiden im April und die Pisciden im September sowie 2 starke kurzdauernde Ströme, die δ Aquariden an der Wende von Juli und August und die Geminiden im Dezember. Diese 6 Fälle bilden zusammen das System der *ekliptikalen Ströme*, deren Bahnen im Planetensystem als Ellipsen von relativ kurzer Umlaufzeit und großen Halbachsen in der Nähe von 1.5 astron. Einheiten (Abstand Erde — Sonne) erkannt worden sind. Merkwürdigerweise gehören aber dieser Gruppe noch mindestens 2 Ströme an, deren Bahnen gegen die Ekliptikalebene stark geneigt sind, die Cygniden im Juli und die im Dezember von der Südhemisphäre ausstrahlenden Velaiden (12). Neben den Gruppen der kometarischen und der interstellaren Meteore bilden diese Ströme die dritte Gruppe der planetarischen Meteore, der nach neuesten Ermittlungen ein Anteil von ungefähr 18% der zur Beobachtung gelangenden Meteore zugeschrieben werden konnte, während sich für die kometarischen Meteore nur ein solcher von 13% ergab. Da weitere Bestandteile vorerst nicht bekannt sind, darf der interstellaren Gruppe in erster Näherung ein Anteil von 69% beigelegt werden. Dieser Anteil ist sicher etwas zu hoch, da sich darin noch Streumeteore befinden werden, d. h. solche, die aus den anderen Gruppen hervorgegangen, aber durch Störungen aus ihren ursprünglichen Bahnen verdrängt und daher nicht mehr als zugehörig erkennbar sind. Es ist aber kaum anzunehmen, daß dieser Anteil groß ist. Was die kometarischen Meteore anbelangt, so läßt sich ihr Beitrag zu den Streumeteoren statistisch nicht nachweisen. Man hat deshalb keinen Anlaß, die grundsätzliche Existenz eines starken interstellaren Anteils zu bezweifeln.

Diese Betrachtungen haben zur Voraussetzung eine klare Entscheidung darüber, welche Rolle überhaupt dem Begriff des *Stromes* im Gesamtbild der meteorischen Erscheinungen zukommt. Nach allen vorausgegangenen Erfahrungen konnte hier nur eine Untersuchung auf sehr breiter Grundlage weiterführen. Die Bearbeitung eines Beobachtungsmaterials, das ungefähr 56 000 scheinbare Bahnen umfaßte, bewegte sich in zwei Richtungen (13). Einmal wurden auf das Material Kollektivmethoden angewandt. So wurde z. B. untersucht, ob und zu welchem Anteil die Verteilung der Bewegungsrichtungen an der Sphäre vom Zufall bestimmt wird oder ob die Aufteilung in eine größere Anzahl definierter Ströme die Regel bildet. Zum anderen wurde aus dem Material ein Stromkatalog abgeleitet, ohne Rücksicht auf das, was schon über die Existenz von Strömen bekannt war. Das Gesamtergebnis ist, daß außer den bekannten Strömen kein einziger neuer permanenter Strom nachgewiesen werden konnte. Nur einige temporäre, d. h. nur ein einziges Mal oder wenige Male in Erscheinung tretende Ströme konnten neu aufgefunden werden. Ferner ergab sich nach ganz verschiedenen und voneinander unabhängigen Verfahren, daß die Richtungen eines starken, aber jahreszeitlich wechselnden Anteils von Meteoren an der Sphäre nach den Regeln des Zufalls verteilt sind. Endlich konnte gezeigt werden, daß es nicht möglich ist, das Phänomen statistisch in Beziehung zu setzen zur Gesamtheit der der Erde nahekommenden Kometenbahnen, insbesondere auch, daß die kurzperiodischen Kometen keinen statistisch nachweisbaren Einfluß auf die Gesamtheit des Phänomens haben. Das ist etwas überraschend, wenn man beachtet, welch starke Sternschnuppenfälle dann und wann (1872, 1885, 1933, 1946) durch den Zerfall solcher Kometen hervorgerufen werden. Aber diese

Ereignisse sind offenbar viel zu selten, als daß sie als solche oder auf dem Umweg einer Zerstreuung der Meteoritenmaterie statistisch eine merkliche Rolle zu spielen vermöchten. Jedenfalls erhält man auf diese Weise endlich ein abgerundetes Bild von der Struktur des Meteorphänomens. Es zeigte sich auch hier wieder, daß eine zunächst einfach aussehende Erscheinung in Wirklichkeit komplexer Natur ist, indem mindestens 3 Gruppen von grundsätzlich verschiedener kosmischer Stellung und Herkunft beteiligt sind. Unterstrichen wird diese Feststellung noch durch die Erkenntnis, daß die drei Gruppen physikalisch verschieden sind. Die kometarischen Meteore sind im Mittel heller als die Angehörigen der beiden anderen Gruppen. Neben einem Unterschied in der Beziehung zwischen Dauer und Helligkeit ist es vor allem der Prozentsatz der als Schweif bezeichneten leuchtenden Rückstände, welcher die kometarischen Meteore weiterhin vor der Gesamtheit auszeichnet. Der hier sehr erhebliche Unterschied von 68% geschweifter kometarischer Meteore gegen 18% bei den ekliptikalen Meteoren deutet auf eine leichtere Auflösbarkeit der Materie der ersten Gruppe (14). In derselben Richtung liegt die Erfahrung, daß die Höhen des Aufleuchtens bei Strommeteoren (wobei wohl im wesentlichen kometarische Meteore erfaßt sind) größer ist, als nach ihrer Geschwindigkeit zu erwarten wäre (15). Merkwürdigerweise scheinen die interstellaren und die planetarischen Meteore physikalisch kaum Unterschiede aufzuweisen, obgleich sie hinsichtlich ihrer kosmischen Stellung die entgegengesetzten Flügel der Gesamtheit einnehmen.

Das Problem der kosmischen Stellung der Meteore kann nunmehr im wesentlichen als geklärt bezeichnet werden. Bezüglich der interstellaren Meteore werden die eingangs schon behandelten Feststellungen aufrechterhalten, daß diese aus dem Fixsternraum stammende und das Planetensystem in hyperbolischen Bahnen durchsetzende Materie einen Bestandteil der den interstellaren Raum in sehr großem Umfang erfüllenden Wolken diskreter Materie bildet. Dabei muß es nach neuesten Ergebnissen zunächst zweifelhaft bleiben, ob die frühere Annahme der Existenz zweier einander durchsetzender Ströme, die mit ihrer Herkunft aus den Sternbildern Scorpius und Taurus eine direkte Beziehung zu den Dunkelwolken jener Gegenden andeuten, beibehalten werden kann. Im Falle des Scorpius-Systems sind die Anzeichen, die für eine Realität sprechen, jedoch sehr stark. Vielleicht wird das Bild, welches man sich von der dynamischen Struktur der interstellaren Materie zu machen hat, dadurch vereinfacht, daß die Strömung nur in der einen Richtung erfolgt (16) (17). Auch bezüglich der kometarischen Meteore bleibt es bei den früheren Feststellungen. Die sehr große Breite des Perseidenstromes von 0.4 astronomischen Einheiten = 60 Millionen Kilometer legte immerhin die Frage nahe, ob ein im allgemeinen für sehr massenarm anzusehender Komet überhaupt in der Lage sei, ein solch breites und sich über die ganze Länge seiner Bahn erstreckendes Gebilde zu erzeugen. Eine Abschätzung der Massen zeigte jedoch, daß ein mittelgroßer Komet sogar gegen 50 solcher Ströme erzeugen könnte (18). Es ist dabei zu beachten, wie außerordentlich weitläufig die Materie innerhalb eines Meteorstromes verteilt ist. Man erhält schon einen gut erkennbaren Sternschnuppenfall, wenn der mittlere Abstand der Meteorkörper, deren Volumen man auf etwa 1 mm^3 bis 1 cm^3 veranschlagen kann, 2000—3000 km beträgt (19). Gegen die Annahme, daß der Komet das primäre Gebilde und der Meteorstrom aus dem Zerfall seines Kerns hervorgegangen sei, lassen sich daher von dieser Seite her keine Einwände erheben.

Um die kosmische Stellung der ekliptikalen, oder besser planetarischen Komponente leichter zu verstehen, muß man vor allem beachten, daß die großen Halbachsen der Bahnellipsen der zugehörigen Körper den größten Abstand, den diese von der Sonne erreichen können, auf kaum über drei astronomische Einheiten begrenzen. Da der Abstand des Jupiter 5,2 astron. Einheiten beträgt, wird hierdurch jede Beziehung zur Jupiter-Familie der kurzperiodischen Kometen ausgeschlossen. Es gibt einen einzigen Kometen, der eine ähnliche Bahnform besitzt, den nach Encke benannten, doch ist schwerlich anzunehmen, daß irgendeine Beziehung zwischen diesem Kometen und den ekliptikalen Meteorströmen besteht. Ebenso unwahrscheinlich ist es, daß weitere Kometen von ähnlicher Bahnform existieren. Man kann daher schon allein auf Grund der Bahnformen mit Sicherheit annehmen, daß die planetarischen Ströme nicht kometarischer Herkunft sind. Unterstützt wird diese Auffassung erstens durch den Umstand, daß zwischen kometarischen und planetarischen Strömen wesentliche physikalische Unterschiede bestehen, zweitens dadurch, daß für die kosmische Zuordnung der planetarischen Ströme eine andere Möglichkeit sich geradezu zwingend aufdrängt, und zwar eine Verwandtschaft zum System der kleinen Planeten. Seit einer Reihe von Jahren sind drei kleine Planeten bekannt, Apollo, Adonis und Hermes, deren Bahnen nicht nur qualitativ völlig übereinstimmen mit denen der Ekliptikalströme, sondern die auch möglicherweise je einem individuellen Strom zugeordnet sind (20). In jüngster Zeit sind überdies 3 weitere Planeten gefunden worden, die ebenfalls zu diesem System gehören (21) (22) (23). Es ist bekannt, daß Planeten dieser Art, Körper, deren Durchmesser von der Größenordnung 1 km ist, nur entdeckt werden können, wenn sie der Erde außerordentlich nahe kommen, und daß wir bisher kaum eine Möglichkeit besitzen, die Bahnen solcher Körper so sicher zu bestimmen, daß sie später wieder planmäßig aufgefunden werden können. Es ist daher ohne weiteres als möglich zu bezeichnen, daß eine große Gruppe von kleinen Planeten dieser Art existiert.

Eine Erscheinung, die hier ebenfalls in Betracht gezogen werden muß, ist das Zodiakallicht. Die Möglichkeit, daß die reflektierenden Staubmassen, die die Erscheinung des Zodiakallichtes veranlassen, aus dem Zerfall größerer Körper hervorgegangen sind, wurde bereits aus anderen Gründen ernstlich in Erwägung gezogen (24). In den Meteoren der Ekliptikalströme ist nunmehr offenbar das Bindeglied aufgefunden zwischen den Staubmassen des Zodiakallichtes und den kleinen Planeten.

Es könnte überraschen, daß die Meteorströme vom Typus der Cygniden, deren Bahnen sich von jenen der Ekliptikalströme nur durch ihre große Neigung unterscheiden, sich nicht in das bekannte, sehr flache Modell des Sonnensystems einfügen lassen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß jene flache Form des Sonnensystems nur für die großen Körper Gültigkeit besitzt, daß jedoch sowohl die Massen des Zodiakallichtes als auch die kleinen Planeten eine Verteilung senkrecht zur Hauptebene des Systems zeigen, die jener der planetarischen Meteorströme auch quantitativ sehr ähnlich ist.

Es bleibt zum Schluß noch übrig, kritisch zu prüfen, welche Ergebnisse von den neuen elektrophysikalischen Beobachtungsmethoden zu erwarten sind. Angesichts der raschen technischen Entwicklung dieser Verfahren ist es selbstverständlich schwer, hier Prognosen zu stellen, und man muß sich darauf beschränken, den gegenwärtigen Stand dieser Ent-

wicklung zugrunde zu legen. Da das Verfahren an dieser Stelle bereits beschrieben worden ist (25), genügt es, das Prinzip ganz kurz zu erläutern.

Ein Funksender arbeitet auf einer Frequenz (etwa 30 bis 75 Megahertz), die so hoch ist, daß normalerweise keine Reflexion in der Ionosphäre auftritt. Kreuzt jedoch ein Meteor den Streukegel des Richtstrahlers, so findet an dem vom Meteor hervorgebrachten zylindrischen Körper ionisierter Luft Reflexion statt, die auf dem Leuchtschirm einer Braunschen Röhre erkannt werden kann. Die günstigsten Bedingungen entstehen dabei, wenn die Bahn des Meteors senkrecht zur Strahlrichtung verläuft. Beim Auftreten von Meteorströmen kann damit durch Aufsuchung der Richtungen, aus denen die größte Zahl von Reflexionen kommt, der Ausstrahlungspunkt (Radiant) des Stroms angenähert bestimmt werden. Eine empfindlichere Anordnung ergibt auch Reflexion an der Kopfwelle eines Meteors und erlaubt, bei geeigneter Vorschubgeschwindigkeit des Registrierfilms die Entfernung des Meteors vom Beobachtungsort an verschiedenen Stellen der Bahn zu bestimmen. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, die geozentrische, d. h. die auf einen festen Punkt der Erdoberfläche bezogene Geschwindigkeit des Meteors zu ermitteln. So ist es gelungen, bereits recht gute Werte für einige Meteorströme zu erhalten (26) (27). Ein außerordentlicher Vorzug der Methode besteht darin, daß es auf diese Weise möglich ist, die Erscheinung der Meteore unabhängig vom Wetter und Tageslicht zu beobachten. Inwieweit in den so erhaltenen Zählungen ein von der Tageszeit, d. h. vom Zustand der Ionosphäre abhängiger Störungseffekt wirksam ist, muß noch geprüft werden. Die Anwendung der Methode führte unmittelbar zur Auffindung einiger am Tageshimmel aktiver, sehr starker Ströme durch englische Physiker im Sommer 1947 (28) (29). Von den Entdeckern als neu angezeigt, erwiesen sich diese Ströme jedoch bald darauf als identisch mit den Ekliptikalströmen der Pisciden und Tauriden, und zwar handelte es sich dabei um die Rückkehrströme (30). Die geringe Neigung der Bahnen dieser Ströme hat zur Folge, daß sie die Erdbahn zweimal schneiden müssen, vor und nach der Sonnennähe. Bei der zweiten Begegnung liegen die Ausstrahlungspunkte am Tageshimmel, und nur die elektrophysikalische Methode erlaubt ihre Beobachtung. Über die Auffindung der Rückkehrströme zweier weiterer Ekliptikalströme, der Scorpius-Sagittariiden und der Virginiden, ist bisher nichts bekannt geworden. Die systematische Anwendung des Verfahrens kann selbstverständlich noch zur Entdeckung prinzipiell neuer Ströme führen. Immerhin dürfte jener Erfolg an den Ekliptikalströmen wertvoller sein, als es die Auffindung eines bisher unbekannten Stromes wäre. Besondere Beachtung verdienen auch die in Amerika teils ausgeführten, teils in Vorbereitung befindlichen photographischen Beobachtungen wegen der damit erlangten sehr exakten Bestimmungen der Geschwindigkeiten einzelner Meteore (8). Die bisherigen instrumentellen Hilfsmittel ergaben eine sehr geringe Ausbeute. Man erwartet aber von der neuen Super-Schmidt-Kamera, welche optisch durch das Öffnungsverhältnis 1 : 0,67 bei 300 mm Öffnung und einem Feld von 50° Durchmesser gekennzeichnet ist, die Erreichung der dritten Sterngröße und eine Ausbeute von zwei bis drei Meteoren je Beobachtungsstunde. Aus diesen Ausführungen geht zur Genüge hervor, welch großes Interesse z. Z. an der Erforschung der Meteore, vor allem auch von der Seite der Geophysiker her, besteht. Insbesondere die photographischen Beobachtungen finden unter dem Gesichtspunkt statt, daß aus den gemessenen Werten der Geschwindigkeitsabnahme die Luftdichte und andere Konstanten hoher atmosphärischer Schichten unabhängig bestimmt werden könnten. In der Tat hat das Verfahren in dieser Hinsicht schon wertvolle Ergebnisse gezeitigt. Es ist auch zu hoffen, daß auf diese Weise endlich das Problem des Meteorleuchtens seiner Lösung entgegengeführt wird, nachdem seit 20 Jahren in dieser Hinsicht wohl eine Anzahl theoretischer Ansätze durchgerechnet worden ist, ein befriedigendes Ergebnis aber nicht erzielt werden konnte. Einer der Gründe dafür dürfte wohl die Komplexität der Erscheinung sein. Es scheint tatsächlich unmöglich, das Phänomen des Meteorleuchtens unter *einem* theoretischen Gesichtspunkt zu erklären. Ein weiterer Grund des Mißerfolges dürfte darin zu suchen sein, daß alle bisherigen Betrachtungen im wesentlichen von der Annahme eines reinen Gasleuchtens ausgegangen sind, und zwar auf Grund des Spektralbefunds. Es ist aber sehr wohl zu beachten, daß auch das Eigenlicht der Hochatmosphäre bei kurzen Belichtungszeiten ein reines Emissionsspektrum ergibt, daß jedoch bei längeren Belichtungszeiten ein sehr starkes Kontinuum zur Geltung kommt. Der Gedanke ist nicht abzuweisen, daß bei der bisherigen Deutung der Meteorspektren die Überbewertung eines reinen photographischen Effekts vorliegen könnte.

Endlich muß hier auf einen wichtigen Punkt hingewiesen werden. Weder die photographischen noch die elektrophysikalischen Beobachtungsverfahren haben bisher zu einem eindeutigen Nachweis des Auftretens hyperbolischer Geschwindigkeiten geführt, obgleich nach den statistischen Methoden der Anteil der hyperbolischen Meteore bei etwa 70% der Gesamtheit liegen sollte. Schon machen sich da und dort Stimmen bemerkbar, die auf Grund dieser Erfahrung die Existenz der interstellaren Komponente überhaupt bestreiten wollen.

Demgegenüber muß betont werden, daß bei allen photographischen Methoden ein sehr strenges Auswahlprinzip zugunsten der hellen und langsamen Meteore wirksam ist. Die Meteore, die bisher durch die photographischen Beobachtungen erfaßt wurden, sind fast durchweg solche der Sterngrößen zwischen 0 und —5. Hellere Erscheinungen, besonders der hyperbolischen großen Meteore, sind viel zu selten, und schwächere werden nicht abgebildet. Bei der geringen Anzahl der bisher untersuchten Fälle genügt das Auswahlprinzip vollkommen zur Erklärung des Befundes. Es wäre aber auch denkbar, daß gerade in dem erfaßten Helligkeitsbereich die hyperbolischen Geschwindigkeiten relativ selten auftreten. Jedenfalls ist bemerkenswert, daß sowohl bei den kometarischen, als auch bei den planetarischen Strömen die Meteore jenes Helligkeitsbereichs relativ viel häufiger sind, als es auf Grund einer Extrapolation der Beziehung zwischen scheinbarer Helligkeit und Anzahl von der Seite der geringeren Helligkeiten her erwartet werden könnte. Es darf auch nicht übersehen werden, daß sich unter dem bereits erhaltenen Material einige wenige Fälle befinden, deren heliozentrische Geschwindigkeit den parabolischen Grenzwert etwas übersteigt.

Die Anwendung elektrophysikalischer Methoden auf die Beobachtung der interstellaren Meteore dagegen bietet gewisse prinzipielle Schwierigkeiten. Auch hier ist ein Auswahlprinzip wirksam, aber ein solches von wesentlich anderer Art. Die direkte Beobachtung nach der elektrophysikalischen Methode ergibt im allgemeinen nicht die gesuchte geozentrische Geschwindigkeit v, sondern die Komponente $v \cdot \cos i$ dieser Geschwindigkeit in der Richtung des Funk-

strahls, wobei i der Neigungswinkel der Bahn gegen die Strahlrichtung ist. Zwar kann man den Winkel i bestimmen, wenn man die Entfernung des Meteors für drei Punkte seiner Bahn aus dem Registrierfilm abliest, und ermittelt so die geozentrische Geschwindigkeit. Aber diese Winkelbestimmung bleibt unendlich vieldeutig bezüglich der Richtung im Raum, und nur wenn es sich um Strommeteore handelt, also solche, deren Radiant bekannt ist, kann man allgemein von der geozentrischen auf die für die Bahnform maßgebliche heliozentrische Geschwindigkeit schließen. Es bedarf also auch hier der Doppelanschnitte oder zusätzlicher visueller oder photographischer Beobachtungen, um das Problem zu lösen, wodurch dann wieder die oben erwähnten Auswahleffekte in verstärktem Maße zur Geltung kommen.

Wenn man nunmehr beachtet, daß die interstellaren Meteore ihrer Bewegungsrichtung nach im wesentlichen zufällige Verteilung zeigen, also auch die Erdatmosphäre in den verschiedensten Richtungen ohne Bevorzugung gewisser Ausgangsstellen durchkreuzen, so erkennt man sofort, daß eine planmäßige Anwendung der bisher ausgebildeten Verfahren der Geschwindigkeitsbestimmung auf die interstellaren Meteore in der bei den Strömen bewährten Weise nicht möglich ist. Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn es sich allein darum handelt, die Existenz interstellarer Meteore nachzuweisen. Dem parabolischen Grenzwert, dem $\sqrt{2}$fachen der Kreisbahngeschwindigkeit, entsprechen sehr verschiedene geozentrische Geschwindigkeiten je nach dem Winkel zwischen den Bewegungsrichtungen der Erde und des Meteors. Wenn jedoch die beobachtete geozentrische Geschwindigkeit größer ist, als der unter Annahme parabolischer Bewegung zulässige Maximalwert, dann ist die Bahn des Meteors sicher eine Hyperbel gewesen. Mit V_B als beobachteter geozentrischer Geschwindigkeit des Meteors und V_E als Geschwindigkeit der Erde ist die Bedingung dafür:

$$\sqrt{V_B^2 - 125} > V_E(1 + \sqrt{2}).$$

Dabei nimmt die linke Seite der Ungleichung auf die Störung durch die Erdanziehung Rücksicht. Numerisch ist die rechte Seite gleich 71.6 km·sec^{-1}. Wenn die Achse des Streukegels des Senders gegen den Zielpunkt der Erdbewegung oder entgegengesetzt gerichtet wird, dann ist der oben erwähnte Winkel i identisch mit dem entscheidenden Winkel im Parallelogramm der Geschwindigkeiten. Zwar bleibt bezüglich der kosmischen Bahnen die Vieldeutigkeit bestehen, aber die heliozentrische Geschwindigkeit kann berechnet werden.

Ein Versuch, auf diesem Wege die Existenz hyperbolischer Meteore nachzuweisen, ist im November 1948 in England unternommen worden (32). Das Ergebnis der Registrierung von 2000 Meteoren liegt zwar noch nicht vor, doch ist zu erwarten, daß das Material zur Entscheidung der Frage hinreichen wird.

Ein neueres, mittels Interferenzen arbeitendes Verfahren der Geschwindigkeitsbestimmung dürfte für systematische Untersuchungen mindere Bedeutung besitzen, da es, soweit eine darüber vorliegende Veröffentlichung (33) erkennen läßt, wieder davon abhängig ist, daß das Meteor den Funkstrahl unter einem rechten Winkel schneidet.

Diese Bemerkungen dürfen in keiner Weise etwa so verstanden werden, als ob damit der Wert der Methode in Zweifel gezogen werden sollte. Es mußte hier nur gezeigt werden, daß es unzulässig ist, aus der Nichterfassung hyperbolischer Meteore durch die neueren Methoden auf deren Nichtexistenz zu schließen. In der kurzen Zeit ihrer Anwendung haben die neuen Methoden bereits so große Erfolge gezeitigt und sich so rasch vervollkommnet, daß auch die Überwindung der noch bestehenden Schwierigkeiten nicht mehr lange auf sich warten lassen wird, und daß es wohl mit Sicherheit gelingen dürfte, mittels geeigneter Abänderungen auch die hyperbolischen Meteore planmäßig zu beobachten. Andererseits muß beachtet werden, daß die Anwendung dieser Methoden an die Erfüllung verwickelter technischer Voraussetzungen gebunden ist und daß sie deshalb kaum geeignet sind, die bisherigen visuellen Verfahren vollkommen zu ersetzen. Aber es darf auch folgendes nicht übersehen werden: Die Möglichkeiten der visuellen Verfahren sind ohne Zweifel weitgehend erschöpft, und wenn ihnen in Zukunft noch eine Bedeutung zukommt, so vor allem auf dem Gebiete der summarischen Überwachung des Phänomens. Wirkliche Vorstöße in Unbekanntes dürften dagegen nur von den neueren Methoden zu erwarten sein.

Sternwarte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Sonneberg.

Eingegangen am 6. Januar 1949.

Literatur.

(1) Hoffmeister, C., Über die kosmische Stellung der Meteore. Die Naturwissenschaften **5**, 620 (1917). — (2) —, Untersuchungen zur astronomischen Theorie der Sternschnuppen. Astr. Abh., Erg.-Hefte zu den Astr. Nachr. **4**, Nr. 5 (1922). — (3) Öpik, E., Analysis of 1436 Meteor Velocities. Publ. Obs. Tartu **30**, Nr. 5 S. 83 (1940). — (4) —, Monthly Notices of the Royal Astr. Soc. **100**, 317 (1940). — (5) Hoffmeister, C., Meteorströme. S. 101 Weimar 1949. — (6) Öpik, E., Observations of Meteor Velocities. Publ. Obs. Tartu **30**, Nr. 6 (1941). — (7) Hoffmeister, C., Bahn, Schweif und kosmische Zuordnung des Meteors vom 23. Juli 1936. Astr. Nachr. **261**, 345 (1937). — (8) Whipple, F. L., Photographic Meteor Studies I, III. Harvard Obs. Reprints 152, 210 (1938, 1940). — (9) Öpik, E., vgl. (3) S. 61 und (6) S. 110. — (10) Hoffmeister, C., Meteorströme, Weimar 194, S. 127 (im folgenden kurz als „Meteorströme" zitiert) - Die ekliptikalen Meteorströme, Forschungen und Fortschritte **21/23**, 218 (1947) — Vgl. Popular Astronomy Nov. 1947. — (11) —, Über Meteorströme. Vierteljahrsschrift der Astr. Gesellschaft **74**, 236 (1939). — (12) —, Meteorströme vom Typus der Cygniden. Forschungen und Fortschritte **24**, 35 (1948) — Vgl. „Meteorströme" S. 168. — (13) „Meteorströme" S. 37. — (14) „Meteorströme" S. 147. — (15) Vgl. (3) S. 75. — (16) Hoffmeister, C., Das interstellare System der Kleinkörper. Sb. Preuss. Akad. d. W., math. naturw. Kl., Berlin 1936. — (17) „Meteorströme" S. 180. — (18) Newcomb-Engelmann, Populäre Astronomie. 8. Aufl. S. 471 Leipzig 1948. — (19) Svoboda, H., Über die Dichtigkeit der Verteilung der Meteore in den Meteorströmen. Astr. Nachr. **204**, S. 339 (1917). — (20) „Meteorströme" S. 166. — (21) Object Wirtanen 1948 EA. Internat. Astr. Union, Kopenhagener Zirkular 1145, 1170. — (22) Object Wirtanen 1948-3. Ebenda 1167. — (23) Object Wirtanen 1948 OA. Ebenda 1184. — (24) Hoffmeister, C., Untersuchungen über das Zodiakallicht. Veröff. Sternwarte Berlin-Babelsberg **10**, 1 S. 94 (1932). — (25) Dieminger, W., Die Beobachtung von Meteoren durch Radiowellen. Die Naturwissenschaften **34**, 29 (1947). — (26) „Meteorströme" S. 185. Daselbst Literaturverzeichnis. — (27) Clegg, J. A., Hughes, V. A. and Lovell, A. C. B., The Daylight Meteor Streams of 1947 May-August. Monthly Notices of the Royal Astr. Soc. **107**, 369 (1947). — (28) Lovell, A. C. B., New Meteor Shower. British Astr. Assoc. Circ. 282 (1947). — (29) —, The Day-Time Meteor Streams 1948. Ebenda 297 (1948). — (30) Hoffmeister, C., Daylight Meteor Current. Internat. Astron. Union, Kopenhagener Zirkular 1141 (1948). — (31) Whipple, Fred L., Harvard Meteor Program. Harvard Coll. Obs., Technical Report Nr. 1. Harvard Reprints Series 2—19 (1947). — (32) Lovell, A. C. B., Briefliche Mitteilung vom 16. 12. 48. — (33) Ellyet, C. D. and Davies, J. G., Velocities of Meteors measured by Diffraction of Radio Waves from Trails during Formation. Nature **161**, 596 (1948).

Untersuchungen über Kontaktkatalyse.

Von A. Eucken.

(Fortsetzung und Schluß.)

4. *Hydrierung ungesätligter Kohlenwasserstoffe an Metallkontakten.*

Größeren Schwierigkeiten als bei der Alkohol-Dehydratisierung und -Dehydrierung an oxydischen Kontakten begegnet man bei der Untersuchung der katalytischen Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Metallen, unter denen sich vorzugsweise die Vertreter der VIII. Gruppe als wirksam erweisen. Namentlich der Mechanismus der sogenannten *Tieftemperaturhydrierung*, deren Gebiet zwischen etwa —80 und +50° liegt, und der wir im folgenden unsere besondere Aufmerksamkeit zuwenden wollen, konnte bisher trotz zahlreicher Bemühungen noch nicht endgültig aufgeklärt werden.

Eine der Hauptursachen dieser Schwierigkeiten beruht darauf, daß man bisher nur sehr unvollkommen über die *unmittelbaren Eigenschaften der in einer Metalloberfläche liegenden Atome* unterrichtet ist[10]); allenfalls könnte man die verhältnismäßig leicht zugängliche Elektronenaffinität bzw. Austrittsarbeit eines (evtl. mit einer adsorbierten Schicht bedeckten) Metalls als eine unmittelbare Wirkung der Oberflächenatome ansehen; aber für das Problem der Kontaktkatalyse ist hiermit nur wenig gewonnen; vielmehr bedürfte es für diesen Zweck noch sehr viel detaillierterer Angaben, vor allem über die Feld- und Elektronenverteilung von Atom zu Atom. Solange diese Lücke von der Seite der Elektronentheorie der Metalle noch nicht ausgefüllt ist, bleibt nichts übrig, als das Problem von der chemischen Seite her in Angriff zu nehmen, indem man versucht, auf indirektem Wege, und zwar aus möglichst detaillierten Erfahrungen über die chemische Adsorption und Kontaktkatalyse die in Frage kommenden atomaren Eigenschaften der Metalloberflächen näher kennenzulernen.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß eine *chemische Aktivierung des Wasserstoffs* bei der kontaktkatalytischen Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine entscheidende Rolle spielt, wenn auch die Möglichkeit, daß außerdem noch eine Aktivierung des Kohlenwasserstoffs eintritt, von vornherein keineswegs ausgeschlossen werden kann. Wir beschäftigen uns daher zunächst mit der Adsorption des Wasserstoffs, wobei wir uns vorläufig auf das auch sonst besonders häufig als Adsorbens benutzte *Nickel* beschränken. Dabei stellen wir, wie üblich, die Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichtes sowie der Adsorptionswärme voran und behandeln anschließend die Kinetik des Adsorptionsprozesses.

a) Die chemische Adsorption des Wasserstoffs an Nickel.

α) Thermostatik der Adsorption Ni—H_2 für Temperaturen oberhalb 0° C. Eine für die vorliegenden Zwecke hinreichend reversible Gleichgewichtseinstellung vollzieht sich bei kleinen Drucken ($p <$ 0,5 Torr) sowie oberhalb 0° C innerhalb einiger Stunden oder kürzer. Als vorteilhaft erwies sich vor allem die Aufnahme von sogenannten Isosteren, da bei diesen die Belegung des Adsorbens (Θ_H) — d. h. das Verhältnis der jeweils adsorbierten Molzahl zur maximal erreichbaren — konstant gehalten wird und nur die Veränderlichkeit des Gleichgewichtsdruckes mit der Temperatur verfolgt zu werden braucht. Die differentialen Adsorptionswärmen wurden mittels eines aus Metall hergestellten adiabatischen Kalorimeters bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 175° gemessen (20)[11]); die auf 0° reduzierten Ergebnisse lassen sich in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen Hunsmanns (5) bis etwa $\Theta_H = 0{,}5$ hinauf durch die empirische Formel

$$W_a = 21{,}2 - 18{,}0\,\Theta_H \quad \text{kcal/mol } H_2 \qquad (1)$$

wiedergeben.

Die Auswertung der Gleichgewichtsmessungen kann entweder unter der Annahme durchgeführt werden, daß der Wasserstoff bei der Adsorption in die Atome dissoziiert oder daß die Molekeln unaufgespalten bleiben. Im ersteren Falle hat man die Formel zu verwenden

$$\Theta_H = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{bp}}}, \qquad (2)$$

im anderen Falle die Formel

$$\Theta_{H_2} = \frac{1}{1 + \frac{1}{bp}} \qquad (2a)$$

mit

$$\frac{1}{b} = \exp\left(\frac{S^0_{H_2} - {}^*S_{ads}}{R} - \frac{W_a(\Theta)}{RT}\right),$$

wenn $S^0_{H_2}$ die Normalentropie des gasförmigen, ${}^*S_{ads.}$ die partielle Entropie des adsorbierten Wasserstoffes bedeutet. Das Glied mit ${}^*S_{ads.}$ fällt nicht erheblich ins Gewicht; es wurde angenommen, daß die im Prinzip an der Ni-Oberfläche an bestimmten Stellen festgehaltenen H-Atome dort mit 2×2 Freiheitsgraden langsame Schwingungen parallel zur Oberfläche ausführen, denen eine mit steigendem Θ_H etwas abnehmende Frequenz von 550 bis 410 cm^{-1} zugeschrieben wurde. Für den molekularen Wasser-

Tabelle 2. *Auswertung der Adsorptionsgleichgewichtsmessungen* Ni—H_2 *(Auszug)*

Meßmethode	T abs.	p Torr	Θ_H	W_a (kcal/Mol H_2 bei 0° C) berechnet für einatomige Bedeckung	berechnet für molekulare Bedeckung	kalorimetr.
Isostere	444	0,0017	0,068	19,9	22,1	19,8
	483	0,0108	0,068	19,7	22,3	
	343,5	0,0145	0,279	16,15	16,8	16,1
	374,5	0,135	0,279	16,0	16,7	
Isotherme	539	0,01	0,03	20,3	24,0	20,15
	539	0,25	0,10	19,8	22,0	19,3
Isobare	323	0,01	0,325	15,65	16,1	15,3
	448	0,01	0,11	19,35	21,2	19,2

[10]) Es ist einleuchtend, daß die Verhältnisse in dieser Hinsicht bei salzartigen, vorwiegend polaren Stoffen von vornherein etwas günstiger liegen, da man hier erwarten kann, noch auf Grund einfacher elektrostatischer Modellvorstellungen zu einem wenigstens in groben Umrissen zutreffenden Gesamtbild zu gelangen.

[11]) Die Mehrzahl der kalorimetrischen Messungen der Adsorptionswärme wurde bei 15°C ausgeführt. Die Ergebnisse waren gut reproduzierbar; bei der Auswertung mußte allerdings wegen einer *langsamen Nacherwärmung* des Adsorbens an den durch die übliche Gangextrapolation erhaltenen Wärmetönungen noch eine Korrektur von etwa 3—4% angebracht werden. Bei einigen bei 112° und 175° ausgeführten, an sich weniger genauen Versuchen trat keine Nacherwärmung mehr ein. Die Übereinstimmung mit den korrigierten 15°-Werten und den bei erhöhter Temperatur unmittelbar erhaltenen ist nach Reduktion auf 0° befriedigend.

stoff wurden die gleichen $^*S_{ads.}$-Werte benutzt, indem angenommen wurde, daß der Rückgang auf 2 Freiheitsgrade durch eine Verminderung der Schwingungsfrequenz angenähert kompensiert werde.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen wurden nun in der Weise mittels Gleichung (2) und (2a) ausgewertet, daß die Adsorptionswärme W_a für jeden Einzelversuch zunächst für die Versuchstemperatur berechnet und dann auf 0° reduziert wurde. Wie Tab. 2 zeigt, stimmen die für die einatomige Adsorption berechneten Werte wesentlich besser mit den kalorimetrischen Ergebnissen überein als die für molekulare Adsorption erhaltenen, so daß *für das Temperaturgebiet oberhalb 0° C die Aufspaltung der H_2-Molekeln an der Ni-Oberfläche als gesichert gelten kann.*

β) Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs an Nickel. Wesentlich mehr Einzelheiten als aus den thermostatischen Messungen lassen sich aus Bestimmungen der Adsorptionsgeschwindigkeit erkennen.

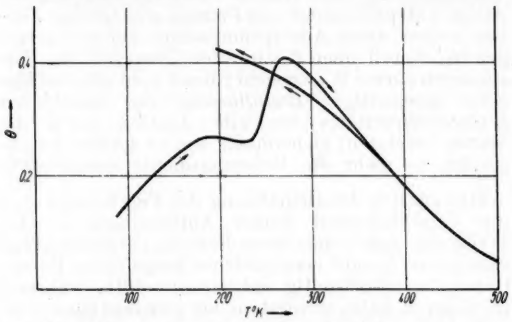


Fig. 4. Adsorptionsisobare von H_2 an Ni. (Wartezeit bei den einzelnen Meßpunkten ca. 5′).

Im Gebiete niedriger Temperaturen, etwa unterhalb —20° C, wo man selbst nach sehr langem Warten von der Einstellung eines annähernd reversiblen Gleichgewichtes noch weit entfernt bleibt, führt bereits die auch sonst bewährte Aufnahme von *Isobaren* bei allmählich steigender bzw. sinkender Temperatur einen Schritt weiter. Eine solche, bei 0,01 Torr aufgenommene Isobare ist auf Fig. 4 schematisch wiedergegeben. Wie ersichtlich, durchläuft die bei ansteigender Temperatur gemessene Kurve zwei Maxima. Schreibt man das obere (höhere) Maximum der beginnenden Desorption des atomar adsorbierten Wasserstoffs zu, so liegt es nahe, das kleinere, bei etwa —80° befindliche Maximum als durch H_2-*Molekeln* bedingt anzusehen[12]).

Nimmt man die Adsorptionsgeschwindigkeitsisobare bei höheren Drucken (etwa 1/2 Atm) auf, so verschwindet das Minimum in der Gegend von —50° (21), indem die bei —80° adsorbierte H_2-Menge sehr viel stärker ansteigt als die bei 0° adsorbierte. Es ergibt sich hieraus, daß die Aktivierungsenergie der Adsorption des H_2 verhältnismäßig gering sein muß (etwa = 3 kg/cal).

Zur Vervollständigung des durch die Geschwindigkeitsisobaren gewonnenen Bildes erwiesen sich Messungen der *Desorptionsgeschwindigkeit* eines bei tiefer Temperatur mit Wasserstoff belegten und dann allmählich unter scharfem Abpumpen erwärmten Kontaktes als aufschlußreich (5). Aus ihnen ergab sich, daß vom Kontakt bei etwa —50° bereits erhebliche Wasserstoffmengen abgegeben werden; die Größe der entsprechenden Desaktivierungsenergie läßt sich hiernach auf etwa 9 kg/cal abschätzen, so daß sich für die Adsorptionswärme eine Größe von 9 minus 3 ≃ 6 kg/cal ergibt. Etwas genauer konnte man — durch Aufnahme von vollständigen isothermen Adsorptionsgeschwindigkeitsisobaren — die Aktivierungsenergie der atomaren Adsorption oberhalb von 0° C festlegen. Die Beobachtungsergebnisse lassen sich in diesem Gebiet durch die empirische Formel

$$\frac{d\,\Theta_H}{dt} = (1-\Theta_H)\,0{,}85\cdot 10^4\,p_{H_2}\,(\text{Torr})\,e^{-\frac{6600+9200\,\Theta_H}{RT}}$$

(Zeit in sek gemessen) (3)

darstellen, für welche die eigentümliche Verlangsamung der Adsorptionsgeschwindigkeit bei zunehmender Belegungsdichte entsprechend der durch den Ausdruck

$$^AE = 6600 + 9200\,\Theta_H \text{ cal/mol} \qquad (4)$$

wiederzugebenden Zunahme der Aktivierungsenergie mit steigender Belegungsdichte charakteristisch ist (22). Vereinigt man (1) mit (4), so gelangt man unmittelbar zur Desaktivierungswärme ^DE, für welche man somit (in befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen der Desorptionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen)

$$^DE = 27\,800 - 8800\,\Theta_H \text{ cal/mol} \qquad (4a)$$

erhält.

Zu bemerkenswerten Ergebnissen gelangt man durch kinetische Messungen der Wasserstoffadsorption, *wenn man die Nickeloberfläche von vornherein bei erhöhter Temperatur mit (atomarem) Wasserstoff*

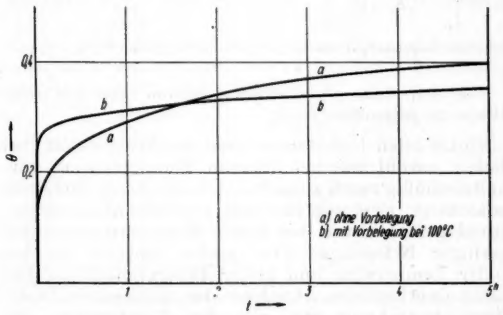


Fig 5. Geschwindigkeitsisothermen bei 0° C mit und ohne Vorbelegung des Ni mit H-Atomen.

vorbelegt. Da gerade die für das Gebiet höherer Temperaturen allein in Frage kommende H-Adsorption an sich mit sehr viel größerer Verzögerung erfolgt als die H_2-Adsorption bei tiefer Temperatur, erwartet man bei einer derartigen Vorbelegung zunächst eine Beschleunigung des Endzustandes. Tatsächlich erfolgt aber die Einstellung, wie Fig. 5 zeigt, hier wesentlich langsamer als ohne Vorbelegung. Das Präparat zeigt somit in diesem Falle ein Verhalten, *als ob es durch den bei höherer Temperatur aufgebrachten atomar verteilten Wasserstoff vergiftet worden sei.* Auch die auf Fig. 4 wiedergegebene Isobare läßt diesen Effekt in der Gegend von 0° deutlich erkennen, während bei noch tieferer Temperatur die bei sinkender Temperatur festgehaltene Wasserstoffmenge wieder größer ist als bei steigender Temperatur, weil hier bei der Abkühlung die bei hoher Temperatur (bis etwa 0°) nicht merklich ins Gewicht fallende H_2-Adsorption zu der H-Adsorption noch hinzukommt.

[12]) Hierbei kann es sich wegen des Wiederabsinkens der Isobaren unterhalb —100° C nicht um eine physikalische (van der Waalsche) Adsorption, sondern nur um eine, wenn auch *schwache chemische Adsorption* handeln. Die auch hier selbstverständlich nicht fehlende rein physikalische Bindung der H_2-Molekeln ist noch wesentlich schwächer und macht sich erst in der Gegend von 20° K bemerkbar (5) (die Adsorptionswärme ist nur von der Größenordnung einiger hundert cal).

γ) *Schlußfolgerungen.* Die energetischen Verhältnisse bei der Wasserstoffadsorption lassen sich, wie auch sonst, am einfachsten übersehen, wenn man versucht, ein *Potentialmuldenbild* zu entwerfen. Dasselbe ist auf Fig. 6, bezogen auf 1 Mol H_2, wiedergegeben. Die Kurven A beziehen sich auf die molekulare, die Kurven B auf die atomare Adsorption. Dabei gelten die Kurven $A_I\,B_I$ für sehr kleine Belegungsdichten, die Kurven A, B für $\Theta_H \cong 0{,}4$[13]).

Man überzeugt sich leicht davon, daß die Werte für die Adsorptionswärmen W_a und die Aktivierungswärmen ${}^AE$ und ${}^DE$ im wesentlichen mit den Angaben der Formeln (1), (4) und (4a) in Übereinstimmung stehen. Die Figur gibt ferner gut den experimentellen Befund wieder, daß bei kleinen Θ_H-Werten die atomare Potentialmulde B leichter, also bei tieferen Temperaturen besetzt werden kann als bei höheren.

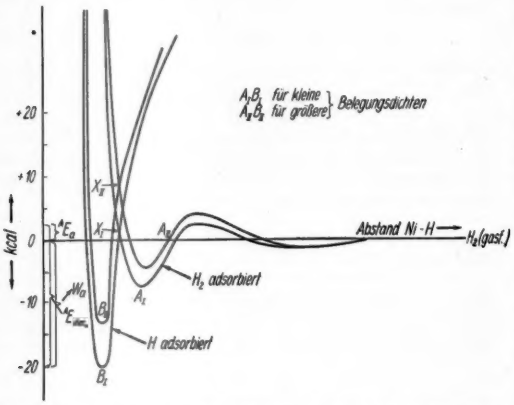


Fig. 6. Schematisches Potentialmuldenbild der H- und H_2-Adsorption.

Für den Adsorptionsvorgang gelangt man auf diese Weise zu folgendem Bild:

Unter allen Umständen wird der Wasserstoff, bei tiefen sowohl wie bei höheren Temperaturen, verhältnismäßig rasch zunächst in Gestalt von Molekeln adsorbiert. Erst von hier aus wird der atomare Zustand gebildet, was bei hoher Temperatur und bei geringer Belegungsdichte rascher eintritt als bei tiefer Temperatur und hoher Belegungsdichte. Die nicht unerhebliche Abnahme der stationären Oberflächenbedeckung Θ_{H_2} mit der Temperatur, die bei 0° nur noch etwa 1% der stationären Bedeckung mit Atomen beträgt, wird also bei den Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit überkompensiert durch die starke Temperaturzunahme der Übergangsgeschwindigkeit $\Theta_{H_2} \rightarrow \Theta_H$.

In der Gegend von 0° und bei höherer Temperatur wird man anzunehmen haben, daß sich die stationäre H_2-Bedeckung praktisch momentan einstellt und hier dem H_2-Partialdruck p_{H_2} im Gase proportional ist, wobei

$$\Theta_{H_2} \simeq 3 \cdot 10^{-5}\, e^{\frac{6000}{RT}}\, p_{H_2}\,(\mathrm{Torr}) \qquad (4\,\mathrm{b})$$

einen plausiblen Ansatz bildet.

Um wieder zu Gl. (3) zurückzugelangen, ist für den (relativ stark gehemmten) Übergang $\Theta_{H_2} \rightarrow \Theta_H$ zu setzen:

$$\frac{d\,\Theta_H}{d\,t} = (1-\Theta_H)\,0{,}257 \cdot 10^9\,\Theta_{H_2}\, e^{-\frac{12\,600\,+\,9200\,\Theta_H}{RT}}. \qquad (5)$$

Es drängt sich nun die Frage auf: *Was bedeutet die Mannigfaltigkeit der auf Fig. 6 wiedergegebenen Potentialkurven*, die einer gleichen Mannigfaltigkeit von Adsorptionswärmen, Aktivierungswärmen usw. entspricht? Von vornherein bestehen zwei Möglichkeiten einer Erklärung: Die eine besteht in der Annahme des Vorhandenseins einer Anzahl *verschiedener Zentren* auf der Metalloberfläche, von denen jedes einzelne durch eine bestimmte unveränderliche Adsorptionswärme und Aktivierungswärme gekennzeichnet ist. Obgleich schwer einzusehen ist, woher diese energetisch erheblichen Unterschiede dicht beieinanderliegender kleinster Oberflächenbezirke herrühren sollen, glaubte die Mehrzahl der Reaktionskinetiker bis vor kurzem noch, für diese Auffassung eintreten zu sollen (22a). Einleuchtender erscheint indessen die andere Möglichkeit: Man setzt das Vorhandensein einer Anzahl (etwa der Zahl der Ni-Atome entsprechender), *im Prinzip gleichartiger Zentren* voraus, deren Adsorptionswärme bei sehr geringen Θ_H überall einen bestimmten Grenzwert der Adsorptionswärme W_{a0} erreicht; dieser wird aber infolge einer *gegenseitigen Beeinflussung der adsorbierten Wasserstoffpartikeln* für alle Zentren (auch die bereits besetzten) gleichmäßig um so stärker herabgesetzt, je mehr die Belegungsdichte anwächst[14]).

Hinsichtlich der Beurteilung der Fig. 6 wirkt sich die Verschiedenheit beider Auffassungen in der Weise aus, daß in dem einen Falle (bei endlichen Θ_H) eine ganze Anzahl verschiedener ausgefüllter Potentialmulden gleichzeitig existieren müßte, während im anderen Falle, wenigstens bei gleichmäßiger Verteilung des Adsorbens über die ganze Oberfläche, alle besetzten Potentialmulden gleich sind, sich aber bei zunehmendem Θ_H kontinuierlich ändern.

Einen experimentellen Beitrag zur Frage, ob die Annahme verschiedener fixer oder gleichartiger, mit Θ_H variabler Zentren zutreffend ist, liefern die bereits erwähnten Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit an mit H-Atomen belegten Kontakten, was an Hand der schematischen Modellfigur 7 gezeigt werden möge. Wenn der Kontakt bei 0° C mit Wasserstoff in Berührung gebracht wird, erfolgt die Adsorption, wie erwähnt, zunächst noch in Gestalt von Molekeln; doch findet nach nicht allzulanger Zeit eine Aufspaltung in die Atome statt, die aber zunächst noch dicht beieinander liegen. Obgleich die Beweglichkeit der Atome auf der Oberfläche bei dieser Temperatur nur gering ist, verteilen sie sich trotzdem im Laufe einiger Stunden einigermaßen gleichmäßig über den Kontakt, da, wie Fig. 7a und b zeigen, der für das einzelne Atom, wenn auch unter Überwindung einer gewissen Hemmung zurückzulegende Weg kurz ist. Bei 100° C wird nun etwa die Hälfte der H-Atome desorbiert, wobei sich wieder eine möglichst gleichmäßige Verteilung einstellt (Fig. 7c). Kühlt man nun wieder ab und versucht die desorbierten Partikeln durch neu herangebrachte zu ersetzen, so erkennt man, daß jetzt einer gleichmäßigen Verteilung erheblich größere Hemmungen entgegenstehen. Zunächst werden die neu aufgebrachten H_2-Molekeln in den Mittelpunkten der an den Ecken mit H-Atomen besetzten Quadrate nur

[13]) Eigentlich handelt es sich bei den Kurven $B\,I$, $B\,II$ um zwei den einzelnen Atomen entsprechende Potentialmulden von der halben Tiefe der auf der Figur angegebenen, die der Einfachheit wegen zusammengefaßt sind.

[14]) Eine derartige gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten H-Atome kann einerseits von einer elektrostatischen Abstoßung herrühren, da diese wahrscheinlich ziemlich stark polarisiert bzw. ionisiert sind (mit der positiven Ladung nach außen). Andererseits kann auch eine Art Sättigungseffekt vorliegen, der daher rührt, daß die Aufnahmefähigkeit der Oberfläche für die Elektronen der adsorbierten H-Atome mit wachsendem Θ_H allmählich abnimmt.

wenig fest gebunden werden, verdampfen also von dort rasch wieder, ehe sie Gelegenheit haben, zu dissozieren und auseinander zu diffundieren. Bleiben aber eine H_2-Molekel bzw. zwei nebeneinanderliegende H-Atome zufällig doch einmal eine Zeitlang am Kontakt, so muß eins der Atome, um an einen dem Endzustand entsprechenden freien Platz zu gelangen, sich entweder zwischen zwei vorhandenen H-Atomen hindurchzwängen oder eins dieser H-

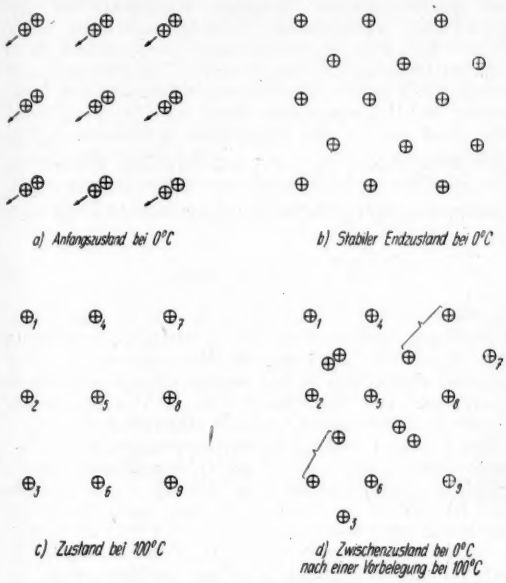


Fig. 7. Modellmäßige Darstellung der Verteilung adsorbierter H_2-Molekeln bzw. H-Atome und ihrer Veränderlichkeit.

Atome muß erst auf einen anderen, an sich energetisch ungünstigeren Platz abgedrängt werden, damit ein Nachbarzentrum frei wird. Der auf der Fig. 4 u. 5 dargestellte Effekt ist somit leicht zu verstehen mit Hilfe von Annahmen, die der Vorstellung an sich gleichartiger, aber durch gegenseitige Beeinflussung veränderlicher Zentren entsprechen; *doch ist er mit dem Vorhandensein verschiedenartiger, aber gegenseitig unbeeinflußbarer Zentren nicht vereinbar.*

b) Reaktionskinetische Versuche.

a) Versuche mit vorbeleglen Kontakten. Zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus bei der kontaktkatalytischen Hydrierung von Kohlenwasserstoffen durch elementaren Wasserstoff an Nickel waren insbesondere Versuche aufschlußreich, bei denen eine relativ große Kontaktmenge mit einem der Reaktanten (oder beiden gleichzeitig) vorbelegt wurde. Als wesentlich erwies sich dabei die *Verwendung von Cyclohexen* als ungesättigter Kohlenwasserstoff, da diese Substanz, im Gegensatz zu den sonst meist benutzten Äthylen, durch den Kontakt schwächer adsorbiert und daher erheblich weniger vergiftend wirkt als gerade das Äthylen. (Näheres S. 80.)

Vorangestellt sei das Ergebnis eines typischen Versuches (9), bei welchem der Kontakt kurz nacheinander mit wenig Wasserstoff und C_6H_{10} belegt wurde ($\Theta_{H_2} = 0{,}05$, $\Theta_{C_6H_{10}} = 0{,}02$). Obgleich der Kontakt, wie durch einen unmittelbar sich anschließenden normalen Hydrierungsversuch festgestellt wurde, im vollen Besitz seiner katalytischen Aktivität war, ließ sich bei einer Wartezeit von 30′ keinerlei C_6H_{10}-Bildung nachweisen. *Die Reaktion geht also nicht zwischen zwei bereits adsorbierten Reaktanten vor sich.*

Weiterhin wurden Versuche (9) angestellt (Tab. 3), bei denen der *Kontakt mit* C_6H_{10} vorbelegt war und nachträglich Wasserstoff zugegeben wurde. Wie ersichtlich, sind nach 35′ nur etwa 20% des vorhandenen C_6H_{10} zu C_6H_{12} aufhydriert worden; erst nach 12 Stunden werden etwa 50% erreicht.

Tabelle 3. C_6H_{10}-*Vorbelegungsversuche bei 0° C mit großer Kontaktmenge. Kontakt: Ni-Pulver (670 mg). Reaktionsvolumen = 1250 cm³.*

Versuchs-Nr.	Vorbel. mit C_6H_{10} (cm³ NTP)	Gleichgew.-druck d. C_6H_{10} im Gasraum (Torr)	Anfangs-druck des H_2 (Torr	Reaktions-zeit	Insges. gebildetes C_6H_{12} (cm³ NTP)
1.	0,080	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,192	35 Min.	0,018
2.	0,049	$5 \cdot 10^{-4}$	0,157	12 Std.	0,026

Dabei ist zu berücksichtigen, daß einerseits während des Versuchs eine relativ große Menge des zugegebenen H_2 durch Adsorption aus dem Gasraum verschwand und daß andererseits das Cyclohexen im Gasraum, trotz der geringen Belegungsdichte, noch einen Partialdruck von der Größenordnung 10^{-3} Torr besaß, so daß die (weiter unten näher zu besprechende) Reaktion H_2 (am Kontakt) + C_6H_{10} (aus der Gasphase) in genügendem Ausmaße abzulaufen Gelegenheit hatte. Tatsächlich läßt sich mit den für diese Reaktion ermittelten Daten der hier erhaltene Umsatz größenordnungsmäßig vollständig erfassen. Es ist daher *sehr wahrscheinlich*, daß die *Reaktion* C_6H_{10} (am Kontakt) + H_2 (aufprallend) *nicht* in merklichem Umfange abläuft.

Als letzte Möglichkeit für das Zustandekommen einer Hydrierung bleibt nun allein noch die soeben bereits kurz erwähnte Reaktion:

$$H_2 \text{ (adsorbiert)} + C_6H_{10} \text{ (aufprallend)}.$$

In der Tat fielen entsprechende Versuche durchaus positiv aus[15]), wobei einige bemerkenswerte Einzelheiten über den Reaktionsmechanismus deutlich hervortraten. Auffallend sind insbesondere folgende der Tab. 4 zu entnehmende Tatsachen: 1. Die Reaktionsausbeute ist nach kurzer Wartezeit (vom Augenblick der Adsorption des Wasserstoffs gerechnet) wesentlich höher als nach längerer Zeit. 2. Ein bei 100° vorbelegter Kontakt ist wesentlich weniger aktiv als ein

Tabelle 4. H_2-*Vorbelegungsversuche mit großer Kontaktmenge. Kontakt:* Ni-*Pulver (670 mg), Reaktionsvolumen = 202 cm³.*

Versuchs-Nr.	Θ_{H_2}	Vorbel.-Temper.	Reakt.-Temper.	Reakt.-Dauer	Zeit zwischen Vorbel. u. Reakt.-Anfang	H_2 durch Reakt. verbraucht
1.	0,404	0° C	0° C	5 Min.	20 Min.	45%
2.	0,280	100° C	0° C	5 „	20 „	19%
3.	0,400	0° C	0° C	15 „	20 „	66%
4.	0,286	100° C	0° C	2 „	20 „	12%
5.	0,366	0° C	0° C	30 Sek.	20 „	39%
6.	0,392	0° C	0° C	5 Min.	20 „	44%
7.	0,306	0° C	0° C	5 „	20 „	35%
8.	0,143	0° C	0° C	5 „	20 „	17%
9.	0,200	0° C	0° C	5 „	35 Sek.	86%
10.	0,172	0° C	0° C	5 „	35 „	80%
11.	0,310	—46° C	—46° C	5 „	10 Min.	68%
12.	0,340	0° C	0° C	12 „	20 „	56%

[15]) Die Angabe von Jelowitsch und Shabrowa (23), daß weder C_2H_4 noch H_2 aus dem adsorbierten Zustand durch den anderen Reaktionspartner vom Gasraum her hydriert werde, konnten wir somit nicht bestätigen. Die fraglichen Versuche wurden unter verschiedenen Bedingungen von Jawtusch (24), Emmerich (20 und Grotjahn (9) ausgeführt.

bei 0° vorbelegter. Wiederum tritt also hier ein durch den Wasserstoff selbst verursachter Vergiftungseffekt ein. Da das Endprodukt der Adsorption des Wasserstoffs schon bei 0°, ganz besonders aber bei 100° aus Atomen besteht, zeigen diese Versuche zunächst unmittelbar, *daß der normale (einem Gleichgewicht entsprechende) atomare Zustand nicht reaktionskinetisch wirksam ist*[16]).

Es liegt nun nahe, hieraus den Schluß zu ziehen, daß die adsorbierten H_2-Molekeln das wirksame Agenz bei der Reaktion seien; doch läßt sich diese Möglichkeit mit erheblicher Sicherheit ausschließen. Um nämlich die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur trotz der Abnahme von Θ_{H_2} erklären zu können, müßte man für die Aktivierungswärme der Hydrierung der adsorbierten H_2-Molekeln einen Betrag von etwa 12 000 cal annehmen, damit gelangt man aber für die *Absolutwerte* der Hydrierungsgeschwindigkeit zu unmöglichen Werten, d. h. man müßte für den sogenannten Stoßausbeutefaktor α in Gl. (6a) Werte einführen, die wesentlich größer sind als eins[17]).

Die Schwierigkeit läßt sich beseitigen, indem man annimmt, *daß der adsorbierte Wasserstoff* gegenüber aufprallenden C_6H_{10}-Molekeln *nur unmittelbar nach der Dissoziation der Molekeln in die Atome in hohem Maße reaktionsfähig ist*, wenn also die beiden Atome noch beieinander liegen (ein „H-Atompaar" bilden), während sie sich im Laufe der Zeit voneinander entfernen und mit größeren gegenseitigen Abständen über die Kontaktoberfläche verteilen, wodurch sie, wenigstens bei tiefen Temperaturen, reaktionskinetisch unwirksam werden. Der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Annahmen, daß einmal die adsorbierten H_2-Molekeln, das andere Mal H-Atompaare abreagieren, besteht darin, daß im ersteren Falle die Hydrierung, im anderen Falle im wesentlichen die Dissoziation der Molekeln den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Bruttovorganges bilden. In der Tat stehen sämtliche in Tab. 4 angeführten Versuche mit der Hypothese der reaktionskinetischen Wirksamkeit der H-Atompaare in voller Übereinstimmung:

Die Reaktionsausbeute bei 0° C ist weitaus am größten (Versuch 9 und 10), wenn man das Cyclohexen unmittelbar nach der (gleichfalls bei 0° vorgenommenen) Vorbelegung des Kontaktes mit H_2 zugibt, da dann die gebildeten H-Atompaare noch keine Zeit gehabt haben, auseinander zu diffundieren. Liegt aber zwischen der Vorbelegung und dem Reaktionsbeginn eine längere Zeit (etwa 20′), so ist namentlich bei kleinen Θ_H-Werten die Ausbeute wesentlich geringer. Der Unterschied ist besonders auffallend bei dem mit kleinen Θ_H ausgeführten Versuch 8, bei welchem während der Wartezeit von 20′ bereits der Hauptanteil der H-Atompaare vollständig auseinanderdiffundiert war. Bei höherer Belegungsdichte ($\Theta_H \simeq 0{,}4$) mit langer Wartezeit ist nach Ausweis der Versuche 1, 3, 5, 6 das Absinken der Ausbeute deshalb weit geringer, weil hier auch im Endzustand noch zahlreiche Atompaare vorhanden bleiben oder sich im Falle großer Reaktionsdauer (Versuch 3) wieder aus den isolierten Atomen nachbilden können. Sehr bemerkenswert ist die geringe, bei den Versuchen 2 und 4 erhaltene Ausbeute, bei denen die Vorbelegung bei 100° vorgenommen war, und wo sicher die Einstellung der gleichmäßigen atomaren Verteilung praktisch vollzogen war. Zum Vergleich ist diesem der 0°-Versuch Nr. 7 gegenüberzustellen, aus dem hervorgeht, daß hier die endgültige atomare Verteilung noch nicht erreicht war. Schließlich ist der bei —46° ausgeführte Versuch 11 lehrreich. Trotz einer Wartezeit von 10′ ist hier die Ausbeute doppelt so groß wie der Null-Grad-Parallel-Versuch Nr. 7; offenbar war hier praktisch überhaupt noch keine Trennung der Atompaare eingetreten.

β) Die kontaktkatalytische Hydrierung der Reaktanten aus der Gasphase. Verwendet man eine relativ geringe Kontaktmenge gegenüber einem großen, die Reaktantenmischung enthaltenden Gasraum, so kann man annehmen, daß sich am Kontakt dauernd ein quasistationärer (langsam veränderlicher) Zustand der adsorbierten Schicht einstellen wird. Wesentlich für die Reaktionsgeschwindigkeit wird hierbei nach den vorangehenden Ausführungen vor allem die jeweilige Oberflächenbedeckung des Kontaktes mit H-Atompaaren (Θ_{HH}) sein. Einerseits wird die Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten C_6H_{12}-Molekeln ($\dot{N}_{chem}$) proportional Θ_{HH} und gleichzeitig der Zahl der in der Zeiteinheit aus dem Gasraum aufprallenden C_6H_{10}-Molekeln ($\dot{N}_{aC}$) sein. Es ist also zunächst zu setzen:

$$\dot{N}_{chem} = B\,\dot{N}_{aC}\,\Theta_{HH}\,, \tag{6}$$

wobei aber der Faktor B noch von verschiedenen Einflüssen, insbesondere der jeweiligen Bedeckung der Oberfläche abhängig ist. Wir nehmen an, daß hierbei, wenigstens in den ersten Phasen der Reaktion, nur eine Bedeckung mit H-Atompaaren in Frage kommt, während später allmählich noch verteilte H-Atome hinzukommen mögen; es kann aber angenommen werden, daß die Bildung dieser Atome nicht wesentlich ins Gewicht fällt, da die vorhandenen H-Atompaare verhältnismäßig rasch durch die Reaktion fortgenommen werden. Wie weit die Reaktion durch die Adsorption des C_6H_{10} gehemmt wird, läßt sich nicht genau angeben; allem Anschein nach ist der Einfluß, jedenfalls in dem von uns untersuchten Druckgebiet, ziemlich unerheblich, so daß er im folgenden gleichfalls nicht berücksichtigt werden soll. Führt man nun einen sogenannten Stoßausbeutefaktor α (von der Größenordnung 0,1) und eine von Θ_{HH} abhängige Aktivierungsenergie ein, so nimmt Gl. (6) die Gestalt:

$$\dot{N}_{chem} = \alpha\,\dot{N}_{aC}\,\Theta_{HH}\,e^{-\frac{{}^{A}E_0 - \beta\Theta_{HH}}{RT}} \tag{6a}$$

an. Der Einfachheit wegen mögen schon an dieser Stelle für α, ${}^{A}E_0$ und β konkrete, mit den Beobachtungsergebnissen vereinbare numerische Werte eingesetzt werden, und zwar $\alpha = 0{,}095$, ${}^{A}E_0 = 5350$ und $\beta = 6700$ cal. Führt man jetzt an Stelle von $\dot{N}_{chem}$ die entsprechende Druckzunahme des C_6H_{12} ein und an Stelle von $\dot{N}_{aC}$ den jeweiligen Partialdruck p_c des C_6H_{10}, so erhält man

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{Reaktion} = \frac{O}{v}\,\frac{3{,}46\cdot 10^2\sqrt{T}}{\sqrt{M_c}}\,p_c\Theta_{HH}\,e^{-\frac{5350-6700\,\Theta_{HH}}{RT}}.$$

In diesem Ansatz ist nun Θ_{HH} noch als variabel anzusehen und hängt von der Geschwindigkeit der Nachlieferung der H-Atompaare aus Θ_{H_2} bzw. aus der Gasphase ab. Für diese Nachlieferungsgeschwindigkeit steht aber bereits der Ausdruck (3) zur Verfügung, in welchem lediglich $\frac{d\Theta_H}{dt}$ bzw. $\frac{d\Theta_{HH}}{dt}$ noch in $\frac{dp}{dt}$ umzurechnen ist, indem man sich vorstellt, daß im quasistationären Zustand infolge der Reaktion ein Verbrauch der H_2-Molekeln im Gasraum

[16]) Diese Feststellung steht in voller Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Weidlich (26) bei der katalytischen Hydrierung von Doppelbindungen ringförmiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei denen auch nach der Wasserstoffaufnahme keine Drehung um die CC-Achse möglich ist: *durchweg treten primär beide Wasserstoffatome von der gleichen Seite an die Doppelbindung heran.* Würden die H-Atome der Reihe nach in zwei Stufen aufgenommen, so müßte die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Transverbindung ebenso groß sein wie die einer Cisverbindung.

[17]) Hiervon überzeugt man sich leicht, wenn man mittels Gl (4b) ΘH_2 in Gl. (6a) an Stelle von Θ_{HH} einführt.

an Stelle einer Änderung von Θ_{HH} eintritt. Die Umrechnung liefert

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{Ads.} = \frac{d\Theta_{HH}}{dt}\,\frac{O\,{}^1N_0\,RT}{v\,N_L}$$

$$= \frac{d\Theta_{HH}}{dt}\,\frac{O}{v}\,\frac{1{,}8\cdot 10^{15}\cdot 8{,}31\cdot 10^7\,T}{6{,}03\cdot 10^{23}} \qquad (8)$$

$$= \frac{d\Theta_{HH}}{dt}\,\frac{O}{v}\,0{,}248\,T \text{ abs. Einh.}$$

$$= \frac{d\Theta_{HH}}{dt}\,\frac{O}{v}\,1{,}86\cdot 10^{-4} \text{ Torr/sec.}$$

Führt man nun für $\frac{d\Theta_{HH}}{dt}$ den durch Gl. (5) dargestellten Ausdruck ein, indem man aus den oben angeführten Gründen Θ_{HH} mit Θ_H identifiziert, so folgt:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{Ads.} = \frac{O}{v}\,1{,}86\cdot 10^{-4}\,T\,(1-\Theta_{HH})\,0{,}85\cdot 10^4\,p_{H_2}\,(\text{Torr})\,e^{-\frac{6600+9200\,\Theta_{HH}}{RT}} \qquad (8a)$$

$$= -1{,}58\,T\,(1-\Theta_{HH})\,p_{H_2}\,(\text{Torr})\,e^{-\frac{6600+9200\,\Theta_{HH}}{RT}}.$$

Da nun im quasistationären Zustand die Nachlieferungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch die Adsorption dem chemischen Verbrauch pro Zeiteinheit gleichzusetzen ist, gilt

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{Ads.} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{Reaktion}.$$

Vereinigt man dementsprechend die beiden Gleichungen (7) und (8a), so erhält man zunächst durch Elimination von $\frac{dp}{dt}$ bei 273°

$$\frac{1-\Theta_{HH}}{\Theta_{HH}\cdot 15{,}00\cdot 10^{12{,}7\,\Theta_{HH}}} = \frac{p_c}{p_{H_2}}. \qquad (9)$$

Im Prinzip ließe sich weiterhin aus (7) und (8a) Θ_{HH} eliminieren; da man aber auf diese Weise zu einem sehr wenig handlichen Ausdruck gelangen würde, ist es zweckmäßiger, beide Gleichungen einfach miteinander zu multiplizieren und die Wurzel zu ziehen. Auf diese Weise folgt (bei 0° C) der Ausdruck

$$\frac{dp}{dt} = \frac{O}{v}\,5{,}23\;10^2\sqrt{\Theta_{HH}\,(1-\Theta_{HH})}\,\sqrt{p_c\,p_{H_2}}\;e^{-\frac{6000}{RT}}\;e^{-\frac{1250\,\Theta}{RT}}, \qquad (10)$$

der zwar in geringerem Maße als die ursprünglichen Gleichungen (7) und (8a) von Θ_{HH} abhängig ist, dessen numerische Auswertung aber doch noch in jedem Falle für ein bestimmtes, durch den Versuch gegebenes Verhältnis $\frac{p_c}{p_{H_2}}$ die Ermittlung des jeweiligen Θ_{HH}-Wertes erfordert, was durch Gl. (9) ermöglicht und praktisch am einfachsten unter Zuhilfenahme einer graphischen Darstellung durchgeführt wird.

Die durch die Gleichungen (9) und (10) dargestellte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch

Tabelle 5. *Hydrierung von C_6H_{10} und C_2H_4 an verschiedenen Ni-Kontakten.*

Versuchs-Nr.	Art des Kontaktes	Kohlenwasserstoff	Reakt.-Temper.	O/v	Zeit (Min.)	p_c (Torr)	p_{H_2} (Torr)	$\frac{p_c}{p_{H_2}}$	$\frac{dp\cdot 10^3}{dt\cdot\sqrt{p_c\,p_{H_2}}}$ (sec⁻¹)	dass. ber. für $O/v = 1$	$O/v_{ber.}$
1.	Raney-Nickel	C_6H_{10}	0° C	0,98	2	0,0420	0,0457	0,920	1,45	1,28	1,13
					4	0,0352	0,0387	0,910	1,45	1,28	1,13
					6	0,0293	0,0328	0,894	1,45	1,29	1,12
					8	0,0245	0,0280	0,876	1,43	1,30	1,12
					10	0,0203	0,0238	0,853	1,28	1,30	0,99
					12	0,0179	0,0214	0,836	0,94	1,31	0,72
2.	Nickel-Blech	C_6H_{10}	0° C	0,81	0	0,0085	0,0600	0,142	0,96	1,72	0,56
					2	0,0060	0,0585	0,102	0,98	1,78	0,55
					4	0,0037	0,0552	0,067	1,06	1,85	0,57
					6	0,0020	0,0535	0,038	0,97	1,93	0,51
					8	0,0010	0,0525	0,019	0,91	1,99	0,46
3.	Nickel-Blech	C_6H_{10}	0° C	0,81	0	0,0580	0,0280	2,07	0,54	1,05	0,51
					10	0,0463	0,0163	2,84	0,51	0,95	0 53
					20	0 0396	0,0096	4,12	0,45	0,83	0,54
					30	0,0357	0,0057	6,27	0,38	0,70	0,54
4.	Nickel-Blech	C_6H_{10}	—20° C	0,81	5	0,0565	0,0265	2,13	0,25	0,66	0,372
					10	0,0539	0,0239	2,26	0,21	0,57	0,365
					20	0,0498	0,0198	2,52	0,20	0,56	0,353
					30	0,0461	0,0161	2,86	0,20	0,59	0,338
					40	0,0433	0,0133	3,26	0,18	0,59	0,325
					50	0,0409	0,0109	3,75	0,19	0,61	0,310
5.	Nickel-Pulver	C_6H_{10}	0° C	0,69	2	0,0589	0,0519	1,13	1,76	1,22	1,44
					4	0,0493	0,0423	1,17	1,48	1,21	1,22
					6	0,0417	0,0347	1,20	1,53	1,20	1,27
					8	0,0354	0,0284	1,25	1,38	1,19	1,16
					12	0,0266	0,0196	1,36	1,28	1,17	1,09
					16	0,0210	0,0140	1,50	1,20	1,14	1,05
6.*	Nickel-Band	C_2H_4	0° C	etwa 0,1	0	0,011[18])	0,040	0,275	0,20	2,08	0,096
					120	0.011	0,020	0,550	0,13	1,86	0,073
7.	Raney-Nickel	C_2H_4	0° C	3,1	0	0,0083[18])	0,0550	0,150	3,69	2,12	1,74
					8	0,0083	0,0230	0,277	2,96	1,84	1,61
8.	Nickel-Pulver	C_2H_4	0° C	0,54	0	0,0032[18])	0,0405	0,079	2,20	2,28	0,97
					4	0,0032	0,0347	0,092	2,06	2,25	0,92
					8	0,0032	0,0300	0,107	1,90	2,21	0,86
					12	0,0032	0,0260	0,123	1,82	2,17	0,84
9.	Nickelfilm im Hochvakuum aufgedampft	C_6H_{10}	0° C	1,55	0	0,1000	0,0540	1,85	1,15	1,08	1,06
					4	0,0815	0,0355	2,29	1,16	1,02	1,14
					8	0,0695	0,0235	2.95	0,99	0,94	1,05
					12	0,0627	0,0167	3,75	0,65	0,87	0,75
					16	0,0563	0,0103	5,45	0,60	0,76	0,78

[18]) Die Konstanthaltung des Druckes während des Reaktionsablaufes erfolgte durch Verwendung einer auf etwa 90° K gehaltenen Kühlfalle.

$$\frac{dp}{\sqrt{p_c p_{H_2}}\, dt}, \qquad (11)$$

sollte somit als Funktion des Verhältnisses $\frac{p_c}{p_{H_2}}$, abgesehen von dem Faktor $\frac{O}{v}$, universell sein und läßt sich daher für eine bestimmte Temperatur graphisch fixieren. Da aber gerade dieser Faktor mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist[19]), empfiehlt es sich, die Ermittlung des Ausdrucks (11) zunächst für $\frac{O}{v} = 1$ vorzunehmen und dann durch Bildung des Verhältnisses

$$\left(\frac{dp}{dt\sqrt{p_c p_{H_2}}}\right)_{\text{berechnet}} \Big/ \left(\frac{dp}{dt\sqrt{p_c p_{H_2}}}\right)_{\text{experimentell}}$$

zuzusehen, welche Werte sich für O/v ergeben, die dann mit dem experimentell erhaltenen verglichen werden können.

Tab. 5 enthält die Auswertungen *einiger mit verschiedenen Kontaktarten ausgeführten Geschwindigkeitsversuche*[20]). Im großen und ganzen ist das Ergebnis insofern als befriedigend zu bezeichnen, als die berechneten Verhältnisse O/v mit den experimentell bestimmten tatsächlich innerhalb eines Spielraums von der Größe des Faktors 2 übereinstimmen. Innerhalb der einzelnen Versuchsreihen zeigt zwar das berechnete Verhältnis O/v eine gewisse Tendenz des Absinkens; indessen entspricht dieser Effekt durchaus der Erwartung, da ja in den zur Berechnung benutzten Formeln die bereits besprochene vergiftende Wirkung der sich allmählich bildenden H-Atome an der Kontaktoberfläche vernachlässigt wurde. Es bestätigt sich damit die oben gemachte Annahme, daß unter den hier benutzten Versuchsbedingungen die vergiftende Wirkung der H-Atome nicht sehr erheblich ist. Gleichzeitig zeigen die Messungen, daß offenbar auch durch den ungesättigten Kohlenwasserstoff keine wesentliche Vergiftung der Oberfläche herbeigeführt wurde. Dies gilt sowohl für C_6H_{10}, aber auch für C_2H_4 bei sehr kleinen Drucken.

Indessen tritt in dieser Hinsicht eine wesentliche Änderung ein, wenn man die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei höheren Drucken einwirken läßt als bei den in Tab. 4 angegebenen Versuchen; namentlich beim C_2H_4, noch mehr aber beim C_2H_2 kann der Vergiftungseffekt dann ein recht beträchtliches Ausmaß annehmen.

Ein Beispiel hierfür bieten die auf Fig. 8 wiedergegebenen Kurven, die von Jawtusch (24) unter Verwendung eines Nickeldrahtes als Kontaktmaterial gewonnen wurden. Diese Vergiftung beruht auf einer recht kräftigen chemischen Adsorption des C_2H_4, die sich offenbar über eine Reihe von Stufen vollzieht, und schließlich, wenigstens bei hohen Temperaturen, entsprechend der endothermen Bildung dieses Kohlenwasserstoffs erst bei einem völligen Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff endet. Für Wasserstoff ist dieser adsorbierte Kohlenwasserstoff auch bei höherer Temperatur anscheinend nur teilweise angreifbar, was nicht verwunderlich ist, da ja, wie S. 77 gezeigt, schon das wesentlich schwächer adsorbierbare Cyclohexan vom Kontakt her durch aufprallende H_2-Molekeln nicht hydrierbar ist.

Eigentümlich ist nun der Umstand, daß auch ein verhältnismäßig lange Zeit mit C_2H_4 behandelter Kontakt niemals vollständig vergiftet wird, sondern stets noch eine geringe, praktisch konstant bleibende Aktivität behält. In diesem Gebiet pflegt die Reaktionsgeschwindigkeit dem Partialdruck des H_2 pro-

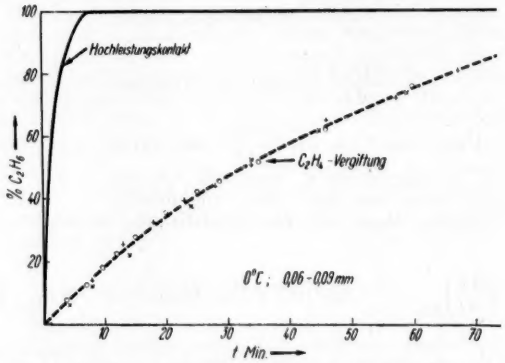


Fig. 8. Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch Äthylenvergiftung.

portional, von dem des C_2H_4 aber unabhängig zu sein, was in der Regel durch ein Abreagieren einer mit C_2H_4 gesättigten Oberflächenschicht mit aufprallenden H_2-Molekeln erklärt wird (siehe z. B. (25)). Indessen kann die Deutung auch zwanglos an die hier erhaltenen Ergebnisse angeschlossen werden, indem man in Gl. (10) Θ_{HH} als sehr klein und daher den Nenner sowie den Potenzfaktor als praktisch konstant ansieht; dann wird nämlich nach Gl. (9) $\sqrt{\Theta_{HH}} \sim \sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_c}}$ und damit $\frac{dp}{dt} \sim p_{H_2}$. Physikalisch bedeutet dies, daß von den für die Wasserstoffatompaare verfügbaren Zentren wegen geringer Adsorptionsgeschwindigkeit stets nur ein kleiner Teil besetzt ist; sämtliche vorhandenen H-Atompaare werden zur Hydrierung aus dem Gasraum aufprallender C_2H_4-Molekeln verbraucht.

Charakteristisch für die Hydrierung an C_2H_4-vergifteten Kontakten ist die Tatsache, daß sich die auf verschiedene Art hergestellten Kontakte im Gegensatz zum Falle der unvergifteten Hydrierung recht ungleich verhalten. Es gewinnt den Anschein, als ob die eigentliche Vergiftung um so mehr in den Hintergrund träte, je feinkörniger das Ni-Präparat ist. Zum Beispiel ist Raney-Nickel, dessen Oberfläche pro Gramm etwa 30 qm beträgt, sehr viel weniger vergiftbar, als ein aus Carbonat hergestelltes Ni-Pulver (mit etwa 1,5 qm/g Oberfläche) oder als Ni-Blech. Dieser Befund ließe sich am einfachsten durch die Vorstellung erklären, daß bei der Vergiftung für die Adsorption der H-Atompaare in erster Linie die Ecken und Kanten der Kristallitkörnchen frei blieben, womit sich wenigstens in diesem Falle eine alte, von Schwab und Pietsch (27) herrührende Hypothese bewähren würde, deren zunächst vermutete Allgemeingültigkeit sich aber nicht bestätigt hat.

γ) Aktivitätsunterschiede der verschiedenen Nickelpräparate. Die Frage, ob und wieweit sich verschieden hergestellte Ni-Präparate hinsichtlich des völlig unvergifteten Hydrierungsmechanismus unterscheiden, wurde durch die Angaben der Tabelle 5 bereits in dem Sinne beantwortet, daß die Unterschiede nur

[19]) Die wirksame Oberfläche des Kontaktes wurde für die verschiedenen Kontaktarten durch Aufnahme von Argonisothermen in der üblichen Weise bei 90° K ermittelt, nicht aber für die einzelnen der Reihe nach benutzten Präparate. Insgesamt kann daher die wirksame Oberfläche nur bis auf einen Faktor 2 als festgelegt gelten.

[20]) Diese rühren größtenteils von Grotjahn (9) her; der mit * bezeichnete Versuch findet sich in einer älteren Arbeit zur Strassens (25).

sehr gering sein können. Freilich gilt dies Ergebnis nur unter der Bedingung, daß die Ni-Präparate unterhalb einer Temperatur von 300° C hergestellt (z. B. aus NiO zum Metall reduziert) sein müssen. Überschreitet man die Temperatur von 300° C, wobei es gleichgültig ist, ob dies während der Reduktion oder später geschieht, so pflegt die katalytische Aktivität, wie Fig. 9 zeigt, stark abzunehmen.

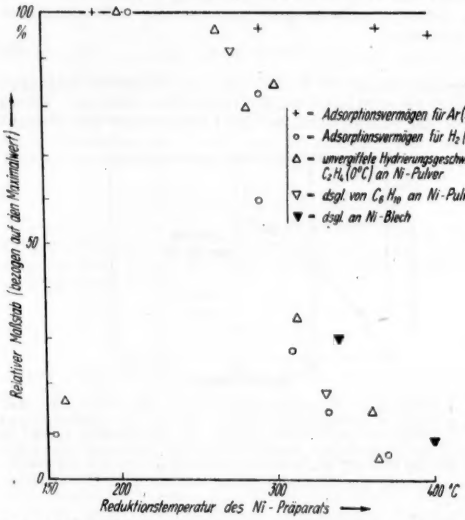


Fig. 9. Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens und der katalytischen Aktivität verschiedener Ni-Präparate von der Herstellungstemperatur.

Es lag nahe, diesen Effekt einer mit einer starken Oberflächenverminderung verknüpften Sinterung zuzuschreiben. Als aber in der üblichen Weise die Oberflächengröße mit Ar ermittelt wurde, ergab sich, daß sie bis 400° hinauf praktisch konstant bleibt. Parallel mit der Verminderung der katalytischen Aktivität geht aber, wie gleichfalls aus Fig. 9 hervorgeht, das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff. Nach diesen Feststellungen bleibt nichts übrig als die Annahme zweier Modifikationen des Nickels, von denen die eine (unterhalb 300° beständige) katalytisch stark wirksam ist, während die andere, jedenfalls oberhalb 300° stabile, sehr viel weniger wirksam ist. Da aber diese einmal erzeugte inaktive Modifikation in die aktive unterhalb 300° nicht zurückverwandelt werden kann, ist es wahrscheinlich, daß sie im ganzen Temperaturgebiet thermodynamisch instabil ist.

Interferenzmessungen mit Röntgenstrahlen ließen indessen bei den benutzten Präparaten keine Unterschiede erkennen. Überall zeigte sich nur das Gitter des kubischen Ni. Es blieb danach lediglich die Möglichkeit, anzunehmen, die Modifikationsänderung beschränke sich auf die der Oberfläche naheliegenden Schichten, zu deren Prüfung Beugungsversuche mit Elektronenstrahlen geeigneter erschienen als solche mit Röntgenstrahlen[21]). Leider waren sämtliche von uns benutzten Präparate, auch das Raney-Nickel, für diese Messungen zu grobkörnig, so daß keine Elektronenbeugungsbilder erhalten wurden. Es gelang aber, im Elektronenmikroskop selbst durch Verdampfung einen hinreichend feinkörnigen Ni-Niederschlag zu erzeugen, der im übrigen ebenso behandelt wurde wie unsere Pulverpräparate (Oxydation zu NiO, nachfolgende Reduktion bei verschiedenen Temperaturen). Einige der erhaltenen Ergebnisse sind auf Tab. 6 wiedergegeben. Dicht unter einer Reduktionstemperatur von etwa 250° treten tatsächlich zunächst Interferenzen für ein hexagonales Nickel auf, zu denen dann aber bald solche für kubisches Nickel hinzutreten, oberhalb 320° findet man nur noch kubisches Nickel.

[21]) Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden von Dr. H. König ausgeführt, dem wir auch hier für diese Unterstützung bestens danken.

Tabelle 6. *Abhängigkeit der Beschaffenheit und Struktur bei den Ni-Präparaten von der Reduktionstemperatur und -zeit.*

Reduktionstemperatur ° C	Dauer der Reduktion und H_2-Partialdruck	Anzeige der Elektronenbeugungsaufnahmen
175°	7 h, 6 Torr 20 h, 10 Torr	NiO unverändert NiO unverändert
250°	2 h, 5 Torr 7 h, 10 Torr	NiO, Ni_{hex}, breite Ringe, größtenteils dem NiO zuzuordnen Ni_{hex}, breite Ringe
265°	2 h, 10 Torr	Ni_{hex} und Ni_{kub}
280°	15 h, 10 Torr	Ni_{hex} und Ni_{kub}
350°	2 h, 6 Torr 5 h, 6 Torr	Ni_{kub}, scharfe Ringe

Alles in allem darf hiernach die Ausbildung einer metastabilen hexagonalen katalytisch stark wirksamen Oberflächenschicht auf einem kubisch kristallisierten Kern als sehr wahrscheinlich gelten. Offenbar rührt die größere katalytische Aktivität des hexagonalen Nickels daher, daß ihm eine größere Affinität zu Wasserstoff zukommt als der kubischen Modifikation.

Übrigens ist der Nachweis des Auftretens einer hexagonalen Ni-Modifikation nicht neu; er wurde zuerst von Bredig und Allolio (28) erbracht; das fragliche Präparat wurde durch elektrische Zerstäubung in einer Wasserstoff-Atmosphäre erhalten. Freilich geben Bredig und Allolio ausdrücklich an, daß ihr hexagonales Nickel katalytisch nicht aktiv sei; dieser Befund ist indessen nicht verwunderlich, da die genannten Autoren ihr in der Zerstäubungsapparatur hergestelltes Ni-Präparat ohne irgendwelche Vorsichtsmaßnahmen in die zur Messung der katalytischen Reaktionsgeschwindigkeit bestimmte Apparatur brachten. Nach sonstigen, auch eigenen Erfahrungen ist aber aktives Nickel auch bei gewöhnlicher Temperatur höchst empfindlich gegen Sauerstoff. Manche Präparate erweisen sich sogar unmittelbar als pyrophor. Dagegen steht eine Angabe von Buessem und Gross (29), die ebenso wie Bredig hexagonales Nickel durch Zerstäubung herstellten (ohne freilich ihre katalytische Aktivität zu untersuchen), insofern mit unserer Auffassung in Übereinstimmung, als sie ein gegenüber kubischem Nickel stark erhöhtes Lösungsvermögen des hexagonalen Nickels für Wasserstoff feststellten.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Eingegangen am 7. Februar 1949.

Literatur.

(20) Emmerich, A., Dissertation Göttingen 1947. — (21) Benton, A. F. und White, T. A., J. Amer. Soc. **52**, 2325 (1930). — (22) Zeldowitsch, J., Acta physicochimica. URSS. **1**, 449 (1934); vgl. auch Lehrb. d. Chem. Phys. 2. Aufl. II, S. 1253. — (22a) z. B. Taylor, H. S., in „Advances in Catalysis", New York 1948. — (23) Jelowitsch, S. J. und Shabrowa, G. U., J. Phys. Chem. (russ.) **13**, 1761, 1775, (1938). — (24) Jawtusch, W., unveröffentl., im Institut für Phys. Chem. der Universität Göttingen ausgeführte Untersuchungen. — (25) zur Strassen, H., Zs. f. Phys. Chem. **169**, 81 (1934). — (26) Weidlich, H. A., Chemie **48**, 40 (1945). — (27) Schwab, G. M. und Pietsch, E., Zs. f. Phys. Chem. B. **1**, 385 (1929); Zs. f. Elektrochem. **35**, 573 (1929). — (28) Bredig, G. und Allolio, R., Zs. f. phys. Chem. **126**, 41 (1927); dazu auch Bredig, G. und Schwarz v. Bergkampf, E., ebenda, Bodenstein-Festband 172 (1932). — (29) Büssem, W. und Gross, F., Zs. f. Phys. **86**, 135 (1933).

Berichte.

Die physikalischen Grundlagen der Kristallzähler*).

Von F. Stöckmann, Göttingen.

Neuerdings erscheinen in rasch wachsender Zahl Untersuchungen über die Verwendung von Kristallen an Stelle Geigerscher Zählrohre zum Nachweis energiereicher Teilchen, z. B. von β- und γ-Strahlen radioaktiver Prozesse. Bisher machen die Kristallzähler den üblichen Zählrohren mit ihrer langen technischen Entwicklung noch keine ernstliche Konkurrenz; es ist aber durchaus möglich, daß sie sich in absehbarer Zeit den Zählrohren mindestens für Sonderzwecke als überlegen erweisen werden, da z. B. ihre Größe nur wenige Kubikmillimeter zu betragen braucht. Deswegen soll in diesem Bericht ein Überblick über die vorliegenden Arbeiten über Kristallzähler gegeben werden. Für diesen Zweck empfiehlt es sich, zunächst an die Grundtatsachen der lichtelektrischen Leitung zu erinnern, da nach den bisherigen Ergebnissen die physikalischen Grundlagen der Kristallzähler mit denen der lichtelektrischen Leitung weitgehend übereinstimmen. In den meisten Untersuchungen über Kristallzähler treten die physikalischen Fragen gegenüber den apparativen und technischen sehr zurück. Gelegentlich werden sogar über die Leitungsvorgänge völlig falsche Ansichten geäußert. Zur Klärung der *physikalischen Grundlagen* werden daher in diesem Bericht nicht die Arbeiten über Kristallzähler herangezogen. Statt dessen werden auf die Kristallzähler konsequent die Vorstellungen über lichtelektrische Leitung übertragen, wie sie sich aus den Untersuchungen von Gudden und Pohl entwickelt haben, die 1920 mit *isolierenden* Kristallen, insbesondere Diamanten, begannen[1]).

1. Lichtelektrische Leitung in isolierenden Kristallen.

Der Elementarprozeß bei der lichtelektrischen Leitung besteht darin, daß durch die Absorption eines Lichtquants in dem Kristall ein an einen Gitterbaustein oder eine Störstelle gebundenes Elektron „befreit" wird[2]). Dieses „freie" Elektron („frei" im gleichen Sinn wie bei den Metallelektronen) wird nach einer mittleren Lebensdauer τ von „Elektronenfängern" wieder eingefangen. Als Fänger wirken dabei sowohl die Stellen, von denen infolge der Belichtung Elektronen abgespalten worden sind, als auch irgendwelche Störstellen im Gitter mit hinreichend großer Elektronenaffinität, z. B. chemische Verunreinigungen oder vielleicht auch thermisch bedingte Störungen des idealen Gitterbaues. Während das Elektron als freies Elektron im Kristall vorhanden ist, kann es sich in einem elektrischen Feld bewegen und so einen Stromtransport durch den zuvor isolierenden Kristall ermöglichen. Diese Tatsache steht nicht im Widerspruch zu der Voraussetzung, daß der Kristall normalerweise isoliert, denn der Kristall isoliert darum, weil in seinem Gitter nur gebundene Elektronen vorhanden sind, nicht etwa, weil sich grundsätzlich keine Elektronen in ihm bewegen können. Das ist gerade durch die lichtelektrischen Untersuchungen experimentell gesichert worden[3]). In einem elektrischen Feld der Feldstärke $\mathfrak{E}$ bekommt das Elektron eine Geschwindigkeit u, die in vielen Fällen $\mathfrak{E}$ proportional ist, wie die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes zeigt. Dann kann das Elektron während seiner Lebensdauer τ den „mittleren Schubweg"

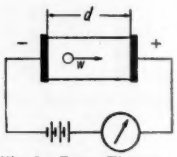


Fig. 1. Zum Elementarprozeß der lichtelektrischen Leitung. Während sich das bei O abgespaltene Elektron auf die Anode zu bewegt, zeigt das Galvanometer einen Strom an. Legt das Elektron im ganzen den w-Weg zurück, so wird als gesamte Ladung vom Galvanometer angezeigt $Q = e \cdot w/d$.

$$w = \tau \cdot u = \tau \cdot v \cdot \mathfrak{E} \qquad (1)$$

zurücklegen. *Dieser Schubweg w ist die für das Verständnis der lichtelektrischen Leitung entscheidende Größe.* Darum müssen wir uns näher mit ihr beschäftigen.

Bewegt sich in einem Kristall der Dicke d ein Elektron um den Weg w in Feldrichtung (Fig. 1)[4]), so mißt man dabei in einem angeschlossenen Galvanometer eine Ladung

$$Q = e \cdot w/d. \qquad (2)$$

Vergrößert man die Feldstärke, so wachsen zunächst w und Q proportional zu $\mathfrak{E}$ (Ohmsches Gesetz). Wenn jedoch bei hinreichend hohen Feldstärken der Schubweg bis zur Anode reicht — oder der nach Gl. (1) berechnete Weg gar noch darüber hinausreichen würde — dann wächst bei weiterer Zunahme von $\mathfrak{E}$ die Ladung Q nicht mehr an, der lichtelektrische Strom ist gesättigt. Im Übergangsgebiet vom Ohmschen Gesetz zum Sättigungsstrom ist der Schubweg von der Größenordnung der Kristalldicke d. Der Schubweg w läßt sich also auf diese Art experimentell bestimmen, als Beispiel zeigt Fig. 2 Messungen an Zinkblende[5]).

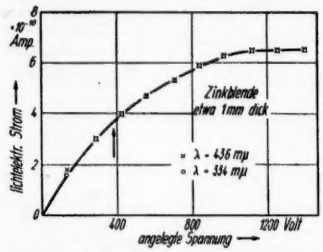


Fig. 2. Die Sättigung lichtelektrischer Ströme in Zinkblende. Man erhält die gleiche Sättigungskurve für schwach ($\lambda = 436$ mμ) und stark ($\lambda = 334$ mμ) absorbiertes Licht. Die Bestrahlung erfolgt in Richtung des elektrischen Feldes. Der Pfeil bezeichnet die Feldstärke, bei der $w = d/2$ ist, wenn man annimmt, daß sich die Schubwege w nach einer Exponentialfunktion $n(x) = n_0 \cdot e^{-x/w}$ verteilen.

Noch übersichtlicher ist ein anderes Verfahren. Man belichtet den Kristall mit einer schmalen Lichtsonde und mißt bei konstanter Feldstärke die Ladung Q als Funktion der Sondenstellung[5])[6])[7])[8]). Bewegt man die Sonde von der Anode her über den Kristall, so wächst zunächst Q proportional dem Abstand der Sonde von der Anode. Wenn dieser Abstand jedoch von der Größenordnung des Schubweges w wird, bleibt die Ladung Q bei weiterer Verschiebung der Sonde konstant (Fig. 3)[6]).

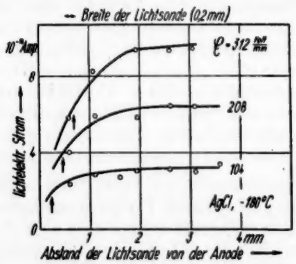


Fig. 3. Messung der Schubwege mit Hilfe einer Lichtsonde, die über den Kristall hinweg bewegt wird. Die Pfeile bezeichnen die Stellen, an denen der mittlere Schubweg gleich dem Abstand der Lichtsonde von der Anode ist, wenn man wieder, wie in Fig. 2, ein exponentielles Verteilungsgesetz für die Schubwege annimmt. An dieser Stelle beträgt der lichtelektrische Strom $(1 - 1/e) \approx 63\,\%$ des stationären Wertes, der bei großem Abstand der Lichtsonde von der Anode gemessen wird. Die Figur zeigt, wie die Schubwege proportional mit der Feldstärke wachsen.

Das Ergebnis derartiger Messungen ist:

Nur in seltenen Fällen erreichen die Schubwege bei den experimentell gerade noch ohne besonderen Auf-

*) Nach einem Vortrag im Göttinger physikalischen Kolloquium am 13. 12. 1948.

wand erzielbaren Feldstärken von 10000 Volt/cm die Größenordnung 1 mm. Beispiele dafür sind die in Göttingen ausgiebig untersuchten Stoffe Diamant[2]), Zinkblende[2]) sowie Silber- und Thalliumhalogenide[7]) bei tiefen Temperaturen. In den meisten Fällen sind dagegen die Schubwege sehr viel kleiner, vielleicht 10^{-4} cm oder weniger[9]).

Wir wollen diese Überlegungen durch einige quantitative Betrachtungen ergänzen. Nach Gl. (1) ist

$$\tau = w/v \cdot \mathfrak{E}. \tag{3}$$

Andererseits gilt aber auch, daß der gesamte Weg $u_{th} \cdot \tau$, den ein abgespaltenes Elektron während seiner Lebensdauer τ vermöge seiner thermischen Geschwindigkeit u_{th} zurücklegen kann, dem Einfangquerschnitt q eines Elektronenfängers und der Konzentration N_v der Fänger umgekehrt proportional ist, also

$$\tau = 1/N_v \cdot q \cdot u_{th}. \tag{4}$$

(N_v = Konzentration der Elektronenfänger, q = Einfangquerschnitt der Elektronenfänger, u_{th} = thermische Geschwindigkeit der Elektronen.) Aus Gl. (3) und (4) folgt schließlich

$$\frac{w}{\mathfrak{E}} = \frac{v}{N_v \cdot q \cdot u_{th}}. \tag{5}$$

Setzt man in diese Gleichungen ein als Schubweg $w = 0{,}1$ cm, als Feldstärke $\mathfrak{E} = 10^4$ Volt/cm, als Beweglichkeit $v = 100 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$, also die Beweglichkeit „freier" Elektronen in Metallen und Halbleitern, als absorbierenden Querschnitt $q = 10^{-15}$ cm², d. h. den aus gaskinetischen Daten berechneten Atomquerschnitt, und schließlich als thermische Geschwindigkeit $u_{th} \approx 10^7$ cm/sec, berechnet aus $m\, u_{th}^2 = 3\, k\, T$, so folgt zunächst aus Gl. (3) $\tau \approx 10^{-7}$ sec.

Diese Zeit τ ist die Laufzeit der befreiten Elektronen auf ihrem Schubweg. Von der gleichen Größenordnung ist auch das Auflösungsvermögen des Kristalles für Einzelimpulse. Durch Wahl einer kleineren Lebensdauer τ (und einer entsprechend kleineren Kristalldicke, damit nach Gl. (1) die Ausbeute nicht abnimmt) sowie einer größeren Feldstärke ließe sich dieser Wert wohl ohne große Mühe auf einige 10^{-9} sec. verringern. Die gleiche Grenze wird auch durch den Verstärker bedingt. Bei einem Auflösungsvermögen von 10^{-9} sec ist seine Rauschspannung von der Größenordnung 10^{-3} Volt, also gerade so groß wie die Signalspannung, die von einem absorbierten β-Teilchen erzeugt wird (vgl. das Zahlenbeispiel in Abschnitt 3). Eine weitere Verkleinerung der Lebensdauer, etwa durch eine große Konzentration von Elektronenfängern, würde den elektrischen Nachweis der befreiten Elektronen unmöglich machen. — Unabhängig von diesen Überlegungen ist noch zum Auflösungsvermögen die Zeit hinzuzurechnen, die zwischen der Ankunft des Lichtquants (oder bei Kristallzählern des β-Teilchens) und der Abspaltung des Elektrons verstreicht. Über diese Zeit ist nichts bekannt, es ist aber anzunehmen, daß sie im allgemeinen klein gegen die Lebensdauer τ ist. Nur wenn die Lichtabsorption erst einen angeregten Zustand schafft, von dem das Elektron nur unter Mitwirkung der Wärmebewegung abgespalten werden kann, muß man für diese Zeit größere Beträge annehmen.

Weiter ergibt sich aus Gl. (5) $N_v = 10^{15}/\text{cm}^3$. D. h. bei den experimentell normalerweise erfüllten Bedingungen muß die Konzentration der Elektronenfänger außerordentlich klein sein — rund ein Fänger auf 10^7 normale Gitterbausteine —, wenn der Schubweg die Größenordnung 1 mm erreichen soll. Da diese Reinheitsforderungen nur ausnahmsweise erfüllt sind, sind auch die Schubwege meist entsprechend kleiner. Allerdings ist hierzu zu bemerken, daß nicht alle Fremdatome oder -ionen als Elektronenfänger wirken, so daß die Gesamtkonzentration an Verunreinigungen im Kristall doch unter Umständen beträchtlich größer sein darf.

2. *Die „Verstärkung" lichtelektrischer Ströme*[10]).

Bei der lichtelektrischen Leitung in Isolatoren entsteht allmählich zwischen den abgewanderten Elektronen und den zurückgelassenen positiven Restladungen ein elektrisches Feld, das dem angelegten Feld entgegengerichtet ist; schließlich schwächt es dieses so sehr, daß eine weitere Beobachtung lichtelektrischer Ströme nicht mehr möglich ist. Man muß sich daher auf die Beobachtung kleiner Elektrizitätsmengen beschränken und dann den Ausgangszustand durch feldfreie Belichtung oder Umpolen wiederherstellen.

Diese experimentelle Komplikation fällt fort, wenn der Kristall schon im Dunklen leitet. Sind in der Dunkelleitung *Elektronen* beteiligt, so tritt etwas Neues auf, eine *Verstärkung* des lichtelektrischen Stromes: Es wandern infolge der Belichtung nicht mehr allein die im Kristall freigemachten („primären") Elektronen, sondern zusätzlich eine große Anzahl weiterer Elektronen. Mit dem Begriff der Verstärkung und seiner quantitativen Erfassung haben Hilsch und Pohl[10]) die Erscheinungen aufklären können, die in älteren Arbeiten noch unter dem Sammelnamen „Sekundärstrom" zusammengefaßt werden mußten. — Das Wesen der *Verstärkung* versteht man am einfachsten in dem Grenzfall, in dem die ganze Dunkelleitfähigkeit von Elektronen herrührt: In isolierenden Kristallen verschwindet das optisch abgespaltene Elektron spätestens nach Erreichen der Anode, auch wenn der nach Gl. (1) berechnete Schubweg viel größer ist. Anders in Kristallen mit *elektronischer Dunkelleitung:* Hier wird ein Elektron, das in die Anode eintritt, sofort durch ein Elektron ersetzt, das aus der Kathode in den Kristall eintritt. Dieses Elektron unterscheidet sich aber nun in keiner Weise von dem, das primär durch das Licht abgespalten wurde. Es kann seinerseits wieder durch den Kristall laufen und in die Anode eintreten, worauf ein neues Elektron aus der Kathode in den Kristall nachrückt. Dieses Spiel wiederholt sich, bis die Lebensdauer des angeregten Zustandes abgelaufen ist, der durch die Lichtabsorption im Kristall geschaffen wurde und bei dem ein überschüssiges Elektron und eine positive Restladung nebeneinander existieren. So können infolge der Absorption *eines* Lichtquants *viele* Elektronen durch den Kristall laufen, was man formal auch so ausdrücken kann, daß der Schubweg d des primären Elektrons ein Vielfaches der Kristalldicke ist. Die gemessene Ladung $Q = e \cdot w/d$ ist dann ein Vielfaches der Elementarladung e, man mißt eine große Anzahl von Elektronen pro absorbiertes Lichtquant. Leider ist diese Verstärkung ursächlich mit einer großen Lebensdauer τ der angeregten Zustände verknüpft. Infolgedessen sind Elektronenleiter mit einer großen Verstärkung auch sehr träge.

Um einer bereits mehrfach geäußerten falschen Ansicht entgegenzutreten, sei an dieser Stelle nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die Verstärkung in gar keiner Weise etwas mit Stoßionisation wie bei gasgefüllten Photozellen und Geigerschen Zählrohren oder mit der Ausbildung von Elektronenlawinen wie beim elektrischen Durchschlag von Isolatoren zu tun hat. Das dürften die obigen Betrachtungen hinreichend deutlich gemacht haben.

Da der Schubweg w proportional der Feldstärke $\mathfrak{E}$ wächst, läßt sich bei rein elektronischer Dunkelleitung grundsätzlich eine beliebig hohe Verstärkung erreichen. Ist jedoch ein *elektrolytischer* Leitungsanteil im Dunkelstrom enthalten, so wird die Kette der aus der Kathode nachrückenden Elektronen vorzeitig abgebrochen, wenn nämlich die positive Restladung durch den Ionenstrom beseitigt wird. Da auch dieser mit der Feldstärke wächst, ergibt sich somit, daß sich der lichtelektrische Strom bei gemischter Dunkelleitung mit wachsender Spannung sättigen läßt. Das ist der Fall, wenn die positive Restladung innerhalb der Zeit τ durch den Ionenstrom beseitigt wird. Der Verstärkungsfaktor ergibt sich dann einfach als Verhältnis der Gesamtleitfähigkeit zur elektrolytischen Teilleitfähigkeit.

Vielleicht überrascht es zunächst, daß in Isolatoren die Schubwege meist sehr klein sind, während sie in Leitern ein Vielfaches der Kristalldicke betragen können. Der Grund hierfür ist nicht, daß in den leitenden Kristallen die Konzentration der Elektronenfänger kleiner ist als in den isolierenden, sondern ein anderer: Es sind in den Leitern außer den Fängern auch Elektronenspender vorhanden, die durch thermische Anregung Elektronen abgeben können, so daß sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen dem Abspalten und dem Einfangen der Elektronen einstellt, d. h. eine bestimmte Konzentration freier Elektronen. Dazu ist es offenbar nötig, daß entweder die Konzentration der Elektronenspender größer ist als die der Fänger, oder daß Fänger, die ein Elektron eingefangen haben, ihrerseits als Spender wirken können. Im allgemeinen sind wahrscheinlich beide Arten von Fängern gleichzeitig vorhanden: solche mit einer großen Abtrennarbeit für das Elektron werden praktisch dauernd besetzt sein, die mit einer kleinen Abtrennarbeit werden sich dagegen ihrerseits an der Einstellung des Gleichgewichts beteiligen. Bei Belichtung des Kristalls wächst die stationäre Konzentration an freien Elektronen. Diese zusätzliche Konzentration ist, unabhängig vom Schicksal des einzelnen primär abgespaltenen Elektrons, so lange vorhanden, wie die Lebensdauer τ des durch die Lichtabsorption geschaffenen Zustandes beträgt. Während der ganzen Zeit τ ist die erhöhte Leitfähigkeit vorhanden, die sich, wie wir oben gesehen haben, formal durch einen großen Schubweg w des primär abgespaltenen Elektrons beschreiben läßt.

3. *Die Kristallzähler.*

Die Vergrößerung der Leitfähigkeit isolierender Kristalle unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen ist bereits seit langer Zeit bekannt. H. Lenz[11]) hat durch Messung des Halleffektes gezeigt, daß es sich dabei gerade wie bei der lichtelektrischen Leitung um eine Elektronenleitung handelt. J. Kosmata und K. Huber scheinen die ersten erfolgreichen Versuche gemacht zu haben, mit Hilfe von Kristallen einzelne Teilchen zu zählen, worüber G. Stetter[12]) kurz berichtet hat. Untersucht wurden NaCl-, KCl-, KBr-Einkristalle, ferner Flußspat, Schwefel, Zinkblende und Diamant. Eine befriedigende Ausbeute gaben nur zwei Diamantsplitter, jedoch wurden nicht alle Teilchen gezählt. Eine ausführliche Arbeit ist, wohl infolge des Krieges, nicht erschienen, so daß diese Untersuchungen nicht die gebührende Beachtung gefunden haben.

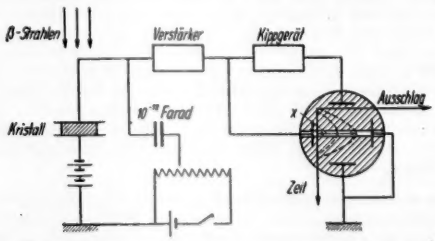


Fig. 4. Schema einer Meßanordnung mit einem Kristallzähler nach P. J. van Heerden. Als Stromquelle für die Kristalle wurde ein auf 3000 Volt aufgeladener Kondensator von 2 μF benutzt. Der parallel zum Kristall liegende Stromkreis mit Kondensator und Spannungsteiler dient zur Erzeugung definierter Ladungen, um den Verstärker zu eichen. Der dreistufige Verstärker enthält eine Elektrometer- und zwei Verstärkerröhren. Das Kippgerät ist mit dem Verstärker gekoppelt, so daß die Zeitablenkung nur dann erfolgt, wenn ein Impuls registriert werden soll. Dann ergeben sich für Impulse verschiedener Größe auf dem Schirm der Braunschen Röhre Bilder, wie sie in der Zeichnung angedeutet sind. Der Schirm ist bis auf einen schmalen Spalt abgedeckt. Dadurch erhält man sehr übersichtliche Registrierungen, weil nur die Spitzen der Impulse aufgezeichnet werden.

Den Ausgangspunkt für die zahlreichen neueren Untersuchungen bildet die Dissertation von P. J. van Heerden[13]), die während des Krieges in Utrecht angefertigt wurde. Anknüpfend an die lichtelektrischen Untersuchungen von Gudden und Pohl und ihren Mitarbeitern untersucht er wegen des großen Schubweges der abgespaltenen Elektronen Zinkblende und Diamant bei Zimmertemperatur und, als er mit beiden Stoffen keine befriedigenden Ergebnisse erhält, aus der Schmelze gezogene Einkristalle von AgCl (rund 3 cm ∅, 3 mm dick, Oberflächen als Elektroden chemisch versilbert) bei —180° C. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 4 schematisch dargestellt und in der Satzbeschriftung genauer erläutert. Van Heerden prüft die Leistungsfähigkeit seiner Apparatur mit

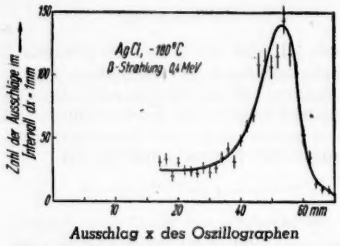


Fig. 5. Die Verteilungskurve für die Größe x der Ausschläge des Oszillographen, die durch homogene β-Strahlung ($E = 4.10^6$e-Volt) hervorgerufen werden. 1 mm Aufschlag entspricht 1200 Elementarladungen. Zur Erläuterung: Der Meßpunkt bei $x = 30$ mm, entsprechend 36 000 Elementarladungen, bedeutet, daß auf der für diese Kurve ausgewerteten Registrierung 50 Ausschläge in dem Intervall 29,5 bis 30,5 mm, entsprechend 35 400 bis 36 600 Elementarladungen lagen.

β-Strahlen von RaE, aus denen er mit einem magnetischen β-Spektrographen ein monochromatisches Bündel hergestellt hat. Die Verteilungskurve für die Größe der Stromimpulse beim Auffall monochromatischer β-Strahlung zeigt Fig. 5, die Größe der Stromimpulse in Abhängigkeit von der Energie der auffallenden β-Strahlung Fig 6. Das AgCl ist demnach ein sehr guter Proportionalzähler mit einem Energiebedarf von 10 e-Volt/Elektron (gegen 33 e-Volt/Ionenpaar in Zählrohren und Ionisationskammern). Ein β-Teilchen mit einer Energie von rund 10^6 e-Volt erzeugt also 10^5 Elektronen oder 10^{-14} Amperesec, die in einem Verstärker mit einer Eingangskapazität von 10^{-11} Farad eine

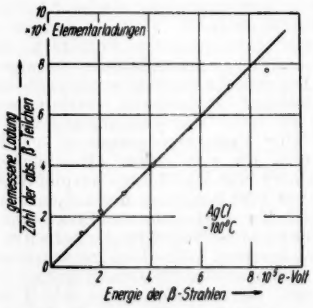


Fig. 6. Der Zusammenhang zwischen Ionisation und Energie der β-Strahlung. Die Meßpunkte sind aus der Lage der Maxima von Verteilungskurven, wie in Fig. 5, gewonnen worden.

Spannung von 10^{-3} Volt erzeugen. Bei Verstärkern mit großem Auflösungsvermögen liegt diese Spannung nur wenig über dem thermisch bedingten Störpegel ($\sim 10^{-4}$ Volt bei $\tau \sim 10^{-7}$ sec). Daher muß dem Aufbau des Verstärkers eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Damit der Kristall als Proportionalzähler arbeitet, muß $w < d$ sein (streng genommen sogar $w \ll d$). Van Heerden hat diese Bedingung beachtet und mißt infolgedessen nach Gl. (1) für jedes befreite Elektron nur einen Bruchteil der Elementarladung. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache erhält er die noch günstigere Ausbeute von 7,6 e-Volt/Elektron.

Die Ergebnisse waren unbefriedigend bei α-Strahlen. Ihre Eindringtiefe ist so gering, daß dünne Oberflächenschichten mit abweichenden Eigenschaften bereits das Verhalten entscheidend bestimmen, so daß die schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen ver-

ständlich ist. In manchen Fällen zeigen Kristalle auch bei β-Strahlung diesen „Ionisationsdefekt". Dann konnte oft nach Abspalten einer Oberflächenschicht von dem Kristall das normale Verhalten beobachtet werden, wodurch das Vorhandensein dieser wenig wirksamen Oberflächenschicht experimentell bewiesen ist. Über ihre Natur lassen sich allerdings noch keine Aussagen machen.

Die späteren Untersuchungen haben diesen Ergebnissen von P. J. van Heerden nichts Prinzipielles hinzuzufügen. Es wird festgestellt, daß mechanische Spannungen die Ausbeute an Elektronen verkleinern[14]), daß die Beseitigung dieser Spannungen durch Tempern der Kristalle bei hohen Temperaturen dementsprechend die Ausbeute erhöht[15]), daß nach einer größeren Anzahl von Zählungen die Kristalle polarisiert werden, aber durch Umpolung wieder in den Ausgangszustand überführt werden können[16]), daß das Auflösungsvermögen kleiner als $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec ist[17]) usw. Auf der Suche nach anderen zählenden Kristallen wurden untersucht: Ein TlBr-TlJ-Mischkristall, der noch bei —115° C zählt[15]), flüssiges und festes Argon mit schlechten, flüssiger Stickstoff und *n*-Heptan mit gar keinen Zähleigenschaften[18]), Zinkblende bei Zimmertemperatur mit schlechten[19]) und einige Diamanten, ebenfalls bei Zimmertemperatur, mit guten Zähleigenschaften[20]), die denen des AgCl bei tiefen Temperaturen praktisch gleichkommen. Die systematische Untersuchung von 100 Diamanten zu je etwa $^1/_4$ Karat zeigt[21]), daß nur etwa 2—3% aller Diamanten als Zähler zu gebrauchen sind. Der Grund, warum nur so wenige Diamanten geeignet sind, konnte trotz einer längeren Diskussion noch nicht festgestellt werden; Verunreinigungen scheinen nicht der einzige ausschlaggebende Faktor zu sein[22]).

Diese zahlreichen Beobachtungen stimmen völlig mit den entsprechenden bei der lichtelektrischen Leitung überein. Das ist nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, daß in beiden Fällen, sowohl bei der Bestrahlung mit Licht wie mit β-Strahlen, im Endergebnis freie Elektronen im Kristall geschaffen werden. Die in Abschnitt 1 und 2 besprochenen Zusammenhänge gelten nun aber ganz allgemein für alle Ladungsträger, die sich in einem Kristall bewegen können, also auch für Elektronen ganz beliebiger Herkunft. Da bei Bestrahlung der Kristalle mit β-Strahlen durch Ionisation, Compton-Effekt, Paarbildung usw. letzten Endes doch nur freie Elektronen entstehen, können wir also unsere Betrachtungen über den Schubweg unverändert auf die Kristallzähler übertragen und dadurch die Beobachtungen deuten.

Daß gerade *die* Kristalle für Zähler besonders gut geeignet sind, bei denen die aus der lichtelektrischen Leitfähigkeit gemessenen Schubwege besonders groß sind, wurde bereits erwähnt. Daß Verunreinigungen und mechanische Spannungen als Elektronenfänger wirken, ist aus zahlreichen Erfahrungen über die lichtelektrische Leitung bekannt. Das gemessene Auflösungsvermögen von rund 10^{-7} sec stimmt gut mit dem Wert überein, den wir im ersten Abschnitt auf Grund der Leitungsvorgänge bei der lichtelektrischen Leitung abgeschätzt hatten. Auch der Energieaufwand von 10e-Volt/Elektron ist von der gleichen Größenordnung wie bei der lichtelektrischen Leitung.

4. *Das Kadmiumsulfid.*

In verschiedenen Arbeiten haben R. Frerichs[23]) und seine Mitarbeiter[24]) die lichtelektrischen Eigenschaften von CdS untersucht und im Zusammenhang damit festgestellt, daß auch Bestrahlung mit radioaktiven Strahlungen die Leitfähigkeit vergrößert. Sie benutzen synthetische Einkristalle mit einer Fläche von rund 1 cm² und einer Dicke von etwa 0,1 mm, deren Herstellung aus der Dampfphase kurz beschrieben wird. Es zeigt sich, daß sich verschiedene Kristalle durchaus verschieden verhalten. Einige unterscheiden sich nicht bemerkenswert von den übrigen Stoffen, die als Kristallzähler benutzt werden. Andere dagegen, die sich durch eine gute Fluoreszenz auszeichnen, zeigen eine erhebliche Verstärkung, wie ein Beispiel zeigen möge. 10^4 pro Sekunde auftreffende β-Teilchen erzeugen rund 10^9 freie Elektronen, was einem Strom von 10^{-10} Ampere entsprechen würde. Tatsächlich wird jedoch ein Strom von 10^{-6} Ampere gemessen, d. h. er ist um den Faktor 10^5 im Kristall verstärkt worden.

Zur Deutung dieser Tatsache verweisen wir auf die Betrachtung in Abschnitt 2. CdS ist, zum Unterschied von AgCl bei tiefen Temperaturen oder von Diamant, bereits bei Zimmertemperatur ein elektronischer Halbleiter. Wir haben darum nach dem in Abschnitt 2 besprochenen Mechanismus eine Verstärkung der Ströme zu erwarten. Durch eine einfache Beobachtung können wir sogar sehr eindrucksvoll bestätigen, daß hier die gleichen Verhältnisse wie bei der lichtelektrischen Leitung vorliegen**).

CdS ist ein Phosphor, der bei Einstrahlung kurzwelligen Lichtes leuchtend rot fluoresziert und phosphoresziert. Den Vorgang der Phosphoreszenz stellt man sich auf Grund vieler Beobachtungen so vor, daß durch das erregende Licht Elektronen befreit werden, die von irgendwelchen Fängern eingefangen werden. Durch die Wärmebewegung werden die Elektronen wieder von den Fängern abgespalten und kehren dann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu ihren Herkunftsstellen zurück, wobei das Phosphoreszenzlicht emittiert wird. Unterstützt man die Wärmebewegung durch Einstrahlung roten oder ultraroten Lichtes, so wird die Rückkehr der Elektronen von den Fängern stark beschleunigt. Dieser Vorgang ist als „Auslöschung" („Ausleuchtung" und „Tilgung") bei der Phosphoreszenz und als „Herschel-Effekt" bei der Zerstörung des latenten photographischen Bildes durch Nachbelichtung mit rotem Licht allgemein bekannt.

Das Experiment zeigt, daß die Verstärkung der Ströme im CdS nach Einstrahlung roten Lichtes beträchtlich ab-, nach Einstrahlung blauen Lichtes dagegen zunimmt. Im ersten Fall werden die Elektronenfänger durch Absorption des roten Lichtes freigemacht. Dadurch nimmt der Schubweg der abgespaltenen Elektronen ab, weil ja viele unbesetzte Fänger wirksam geworden sind. Aus dem gleichen Grunde wird gleichzeitig die Verstärkung klein. Umgekehrt nach der Absorption blauen Lichts: der Phosphor ist erregt, die Elektronenfänger sind weitgehend mit Elektronen besetzt und können also kein weiteres Elektron aufnehmen. Infolgedessen sind jetzt der Schubweg und damit die Verstärkung groß. —

Soweit die bis jetzt vorliegenden Arbeiten über Kristallzähler und die Deutung ihrer Ergebnisse. Zum Schluß sei jedoch noch auf eine zweite Möglichkeit hingewiesen, wie man Kristalle als Zähler benutzen kann. Viele Kristalle fluoreszieren beim Auftreffen von α- und β-Teilchen. Diese „Szintillation" ist bekanntlich das erste Verfahren gewesen, mit dem man Einzelbeobachtungen der radioaktiven Prozesse durchführen konnte. Mißt man nun die Strahlungsstärke dieser Szintillation mit einer Photozelle, so erhält man dadurch ein Maß für die Energie der absorbierten Teilchen. Eine ausreichende Empfindlichkeit ergaben Photozellen mit angeschlossenem Sekundärelektronen-Vervielfacher. J. Broser und H. Kallmann[25]) haben die Eigenschaften einer Reihe solcher *Leuchtmassenzähler* eingehend untersucht und ihre Brauchbarkeit als Zähler nachgewiesen. Äußerlich besteht ein großer Unterschied gegenüber den Kristallzählern, innerlich besteht aber eine enge Verwandtschaft zwischen beiden; deswegen werden die Leuchtmassenzähler hier wenigstens erwähnt. In beiden Fällen werden im Kristall freie Elektronen erzeugt, verschieden ist nur das Beobachtungsverfahren. Beim Kristallzähler beobachtet man die Elektronen auf ihrem Lebensweg, d. h. man mißt die Strecke, die sie während ihrer Lebensdauer im Kristall zurücklegen. Beim Leuchtmassenzähler beobachtet man dagegen den „Tod" der freien Elektronen, nämlich den Einfangprozeß, bei dem die Lichtemission erfolgt. Die Leuchtmassenzähler besitzen gegenüber den Kristallzählern vielleicht den Vorteil, daß für ihr Auflösungsvermögen nicht die Grenze von etwa 10^{-9} sec gilt, die wir auf Grund der

**) Diese Deutung stimmt nicht mit der von H. Kallmann und R. Warminsky angegebenen überein. Sie paßt dafür aber besser in das allgemeine Bild, das wir hier vom Leitungsvorgang in Kristallzählern entworfen haben.

Leitungsvorgänge für Kristallzähler annehmen müssen. Es spricht nämlich zunächst nichts dagegen, daß auch solche Kristalle hinreichend hell leuchten, in denen die Lebensdauer der Elektronen so kurz ist, daß ihr Schubweg elektrisch nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die bis jetzt vorliegenden Messungen zeigen allerdings wieder nur, daß in günstigen Fällen das Auflösungsvermögen der Kristalle kleiner war, als das der benutzten Verstärker ($5 \cdot 10^{-7}$ sec)[26]).

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut.

Eingegangen am 22. Dezember 1948.

[1]) Gudden, B. und Pohl, R. W., Zs. f. Phys. **2**, 361; **3**, 98, 123, (1920); **4**, 206 (1921).
[2]) Gudden, B. und Pohl, R. W., Zs. f. Phys. **17**, 331 (1923).
[3]) Pohl, R. W., Naturwissenschaften **16**, 477 (1928).
[4]) Gudden, B. und Pohl, R. W., Zs. f. Phys. **16**, 170 (1923).
[5]) Flechsig, W., Phys. Zs. **32**, 843 (1931).
[6]) Hecht, K., Zs. f. Phys. **77**, 235 (1932).
[7]) Lehfeldt, W., Gött. Nachr. 1935, S. 171.
[8]) Hilsch, R. und Pohl, R. W., Gött. Nachr. 1935, S. 209.
[9]) Glaser, G. und Lehfeldt, W., Gött. Nachr. 1936, S. 91; 1937, S. 31.
[10]) Hilsch, R. und Pohl, R. W., Gött. Nachr. 1937, S. 45, — Hilsch, R. und Pohl, R. W., Zs. f. Phys. **108**, 55 (1937); **112**, 252 (1939). — Pohl, R. W. und Stöckmann, F., Ann. d. Phys. (6) **1**, 275 (1947).
[11]) Lenz, H., Ann. d. Phys. (4) **77**, 471 (1925); **82**, 775 (1927).
[12]) Stetter, G., Verhandl. d. deutsch. phys. Ges. **22**, 13 (1941); s. a. Jentschke, W., Phys. Rev. **73**, 77 (1948).
[13]) Heerden, P. J. van, Dissertation Utrecht (1945).
[14]) Hofstadter, R., Millen, J. C. D., Ridgway, S. C., Phys. Rev. **72**, 977 (1947).
[15]) Hofstadter, R., Phys. Rev. **72**, 1120 (1947).
[16]) Wouters, Louis F., Christian, R. S., Phys. Rev. **72**, 1127 (1947).
[17]) Hofstadter, R., Phys. Rev. **72**, 747 (1947).
[18]) Davidson, N., Larsch, L. E., Phys. Rev. **74**, 220 (1948).
[19]) Ahearn, A. J., Phys. Rev. **73**, 524 (1948).
[20]) Wooldrige, E. E., Ahearn, A. J., Burton, J. A., Phys. Rev. **71**, 913 (1947).
[21]) Curtiss, L. F., Brown, B. W., Phys. Rev. **72**, 643 (1947).
[22]) Friedman, H., Birks, L. S., Gauvin, H. P., Phys. Rev. **73**, 186 (1948). — Hofstadter, R., Phys. Rev. **73**, 631 (1948). — Ahearn, A. J., Phys. Rev. **73**, 1113 (1948). — Lonsdale, Kathleen, Phys. Rev. **73**, 1467 (1948).
[23]) Frerichs, R., Phys. Rev. **72**, 594 (1947).
[24]) Kallmann, H., Warminsky, R., Ann. Phys. (6) **4**, 69 (1948).
[25]) Broser, I. und Kallmann, H., Zs. f. Naturforschg. **2a** 439, (1947); **2a**, 642 (1947); **3a**, 6 (1948); Ann. d. Phys. (6) **4**, 61 (1948); **4**, 85 (1948).
[26]) Collins, C. B. und Hoyt, R. C., Phys. Rev. **73**, 1259 (1948).

Kurze Originalmitteilungen.

Magnetische Widerstandsänderung und Leitfähigkeitstypen.

Einer der großen Erfolge der Quantentheorie der Metalle war die Deutung des sog. anomalen Hall-Effektes, der im Rahmen einer Elektronentheorie klassisch unverständlich blieb. Dieser Effekt erscheint in der modernen Theorie als ein typischer Bindungseffekt der Elektronen an das Kristallgitter. Er tritt daher nur in mehrwertigen Metallen auf, wo der Bindungseinfluß am stärksten ist. Die einwertigen Metalle dagegen (speziell die Alkalimetalle) gelten als angenäherte Vertreter der freien Elektronengasvorstellung, in denen der Hall-Effekt normales Vorzeichen aufweist. Einen ähnlichen Fortschritt brachte die moderne Metalltheorie auch hinsichtlich der Änderung des el. Widerstandes der reinen Metalle im transversalen Magnetfeld. Diese ist ebenfalls ein ausgesprochener Bindungseffekt. Das Studium dieser Erscheinung ist daher besonders geeignet, um Einblick in die Bindungsverhältnisse der Elektronen zu erhalten. Nach Justi[1]) gibt es im wesentlichen zwei Leitfähigkeitstypen. Für die eine Klasse von Metallen (dazu gehören die einwertigen Metalle) ist die Widerstandsvermehrung im Magnetfeld verhältnismäßig gering, außerdem nimmt sie in starken Feldern mit dem Felde verzögert zu. Bei der zweiten Gruppe von Metallen (dazu gehören besonders die zweiwertigen Metalle) ist die Widerstandsvermehrung außerordentlich groß, außerdem nimmt sie im starken Magnetfeld beschleunigt (etwa proportional zum Quadrat des Magnetfeldes) zu. Man erkennt an dieser Klassifizierung sofort den Bindungseinfluß. Die 1. Gruppe von Metallen zeigt ein Verhalten, wie man es seit den theoretischen Untersuchungen von Peierls[2]) erwartet hat, während der zweite Leitfähigkeitstyp den Erwartungen von Peierls vollkommen widerspricht, wonach die Metalle im starken Magnetfeld einen feldunabhängigen Grenzwert des el. Widerstandes zeigen sollten. Einen Ausweg zeigten Arbeiten[3]) über die Widerstandsänderung in zweiwertigen Metallen, die allerdings sehr spezielle Annahmen über das Wechselwirkungsgesetz der Elektronen mit dem Gitter und über die Eigenwertverteilung der Elektronen machen mußten. Es erschien daher nicht ganz sicher, ob auch allgemeinere Modelle das vom Experiment geforderte Verhalten in starken Magnetfeldern zeigen würden. Einen Fortschritt brachte eine neuere Arbeit von Sondheimer und Wilson[4]), in der die Annahme einer Stoßzeit der Elektronen vermieden ist. Hinsichtlich der Eigenverteilung wird allerdings die einfachst mögliche gemacht, indem die Energieflächen in beiden Energiebändern Kugeln sind. In einer demnächst in „Annalen der Physik" zum Druck kommenden Arbeit habe ich das Problem der zweiwertigen Metalle erneut aufgenommen und zeigen können, daß für das Zustandekommen der großen Widerstandsänderung und des beschleunigten Ansteigens des Widerstandes im starken Magnetfeld folgende allgemeine Voraussetzungen nötig sind:

a) die Zahl der Löcher im untersten Energieband ist genau so groß wie die Zahl der Elektronen im oberen Energieband,

b) vollständige Entartung des Elektronengases,

c) nicht zu starke Überlappung der beiden Energiebänder.

In wesentlicher Verallgemeinerung der bisher vorliegenden Untersuchungen über diesen Gegenstand, sind über folgende Punkte keinerlei spezielle Voraussetzungen mehr nötig:

1. über das Wechselwirkungsgesetz der Elektronen mit dem Kristallgitter,
2. über die Eigenwertverteilung,
3. weitgehende Unabhängigkeit von der speziellen Kristallstruktur.

Erst auf Grund dieser allgemeinen Ergebnisse versteht man eigentlich, daß zumindest die bisher zur Beobachtung gelangten zweiwertigen Metalle hinsichtlich der magnetischen Widerstandsvermehrung einheitliches Verhalten zeigen.

Die experimentelle Bestätigung des von der Theorie geforderten Verhaltens der zweiwertigen Metalle ist eine schöne experimentelle Bestätigung der Grundvorstellungen der modernen Elektronentheorie der Metalle.

Das obige Ergebnis stellt eines der allgemeinsten Ergebnisse der Elektronentheorie dar, da es ohne spezielle Modellvorstellungen abgeleitet ist.

Die starke Widerstandsvermehrung kommt durch die Kompensation der beiden Leitfähigkeitsbänder zustande und hat grundsätzlich dieselbe Ursache wie der anomale Hall-Effekt und ist daher klassisch ebenso unverständlich.

Horb/Neckar. Max Kohler.

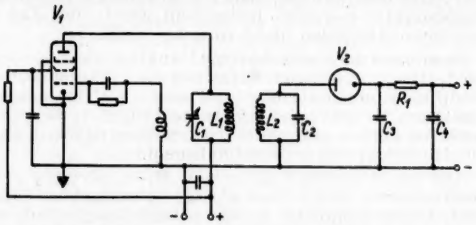
Eingegangen am 9. März 1949.

[1]) Justi, E., „Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe", Göttingen 1948, S. 62ff.
[2]) Peierls, R., Leipziger Vorträge 1930, S. 76.
[3]) Blochinzev, D. und Nordheim, L., Zeitschrift f. Physik **84**, 168 (1933). - Kohler, M., Phys. Zeitschr. **39**, 9 (1938).
[4]) Sondheimer, E. H. und Wilson, A. H., Proc. Roy. Soc. (London) A **190**, 435 (1947).

Ein materialsparendes Hochspannungsgerät für Zählrohre.

Zur Einsparung der heute kaum erhältlichen Hochspannungstransformatoren für technischen Wechselstrom und der zugehörigen Hochspannungskondensatoren relativ großer Kapazität, sowie um eine erhebliche Gewichtsverminderung der zur Stromversorgung von Zählrohren dienenden Hochspannungsgeräte zu erreichen, wurde die im Schaltbild gezeigte Anordnung gewählt.

Die von dem ohnehin erforderlichen Netzanschlußgerät für den Anzeigeverstärker gelieferte Gleichstromenergie wird in der Röhre V_1 in eine hochfrequente Wechselspannung umgeformt. Nach deren Hochtrans-



formierung in dem Resonanztransformator L_1 C_1, L_2 C_2 erfolgt ihre Gleichrichtung in der Röhre V_2. Da die Siebkette C_3 C_4 R_1 nur den der Gleichspannung überlagerten hochfrequenten Wechselspannungen entsprechend dimensioniert werden soll, ist bei Heizung der Röhren mit niederfrequentem Wechselstrom die Verwendung indirekt geheizter Röhren erforderlich. Der innere Widerstand des hier beschriebenen Gerätes ist klein genug, um eine der üblichen Ketten von Glimmlichtstabilisatoren zu betreiben. Verzichtet man auf die Anschaltung eines Stabilisators, so kann man bei kritischer Kopplung des Resonanztransformators durch Verstimmen desselben eine eindeutige und stufenlose Spannungsregelung vornehmen. Als Röhren kommen zweckmäßig *RL* 12 *P* 35 (V_1) und *LG* 3 (V_2) zur Verwendung. Bei einem praktisch ausgeführten Gerät konnten bei Benutzung einer Stabilisatorkette maximal etwa 1500 V erreicht werden. Die Eingangsleistung betrug dabei etwa 490 V × 0,025 A. Läßt man die Stabilisatorkette fort, so kann wegen der sich dann einstellenden höheren Ausgangsspannung auch die Hausbatterie zur Speisung dieses Hochspannungsgerätes herangezogen werden.

Als Puffer- und Siebkondensatoren können einfache Luftkondensatoren von einigen hundert cm Kapazität dienen. Die Kapazität C_2 wird lediglich von der Schalt- und Elektrodenkapazität gebildet.

Köln, Phys. Institut der Universität.

Dirk Weis.

Eingegangen am 3. Februar 1949.

Das Lilienfeld-Leuchten und seine Deutung durch Plasmaschwingungen an der Metalloberfläche.

In den einst käuflichen Lilienfeld-Röntgenröhren tritt nach den Untersuchungen von Lilienfeld[1]) und Seemann[2]) beim Elektronenbeschuß der aus Pt Ir bestehenden Anode ein grau-blaues Leuchten (Spektralbereich etwa 5000—4000 Å) auf, das vollständig polarisiert ist, und zwar schwingt das die Strahlung erzeugende elektrische Moment senkrecht zur Metalloberfläche. Die weit verbreitete Meinung, daß dieses Leuchten den Ausläufer des Rö Bremskontinuums darstellt, kann nicht aufrechterhalten werden, da dann das elektrische Moment senkrecht zur Einfallsrichtung der Elektronen schwingen müßte[3]). Wir haben daher die Bedingungen für das Auftreten des Leuchtens einer eingehenden experimentellen Untersuchung unterzogen, konnten dabei die älteren meist qualitativen Angaben von Cohn[4]) vollständig bestätigen und fassen das gesamte nun vorliegende Tatsachenmaterial wie folgt zusammen:

1. Das Leuchten tritt bei den meisten Metallen nur bei rauher Oberfläche auf, besonders intensiv bei angestäubter oder „angestochener" Anode. Ausnahmen sind die Pt Ir Anode im Falle des Lilienfeldrohres (nach den Angaben von Lilienfeld) und Thorium, die auch bei glatter Oberfläche leuchten.

2. Das Leuchten ist bei rauher Oberfläche immer völlig unpolarisiert. Die Polarisation im Falle des Lilienfeldrohres hängt offenbar damit zusammen, daß dort auch die glatten Bereiche der Anode zum Leuchten gebracht werden[5]).

3. Das Leuchten tritt nur auf, wenn auf der Oberfläche eine Luftschicht locker adsorbiert ist[6]) oder es wird wenigstens durch die Adsorption von Luft verstärkt (so beim Thorium).

4. Die Anregungsfunktionen sind S-förmige Kurven, die Emission wird erst merklich bei Energien der einfallenden Elektronen zwischen 5 und 7 kV.

5. Die absoluten Ausbeuten erreichen bei 20 kV Beträge bis zu 0,1 Lichtquanten pro einfallendes Elektron.

Die Deutung des Leuchtens als Bremsstrahlung (der primären oder sekundären Elektronen) ist nicht nur wegen der Polarisation im Lilienfeldrohr abzulehnen, sondern auch wegen der Gestalt der Anregungsfunktionen und wegen der absoluten Ausbeute, die bis 4 Zehnerpotenzen größer ist als zu erwarten.

Die wegen des Einflusses der adsorbierten Luft zunächst naheliegende Deutung als Metallfluoreszenz (Sensibilisierung durch Luftmoleküle wie bei den Kristall-Phosphoren durch die Metallzusätze) ist äußerst unwahrscheinlich nicht nur wegen des Auftretens der Polarisation im Lilienfeldrohr und der Gestalt der Anregungsfunktionen, sondern auch aus grundsätzlichen Erwägungen über die Unterschiede zwischen Metall und Isolator.

Ebenso ist die Annahme indiskutabel, daß die an der Metallgrenze adsorbierte Luft selbst leuchtet.

Die Deutung durch Plasmaschwingungen, welche durch die einfallenden Elektronen angeregt werden, erscheint hingegen durchaus möglich. Nach Steenbeck[7]) ist die Frequenz der Plasmaschwingungen gerade von der richtigen Größe. Bei glatter Oberfläche resultiert eine Plasmaschwingung senkrecht zur Metalloberfläche, die der Polarisation beim Lilienfeldrohr entspricht. Bei rauher Oberfläche hat man Schwingungen, welche jeweils senkrecht zur Oberfläche der einzelnen Kristallite erfolgen, in Richtung der Oberfläche auftretende Schwingungen sind jedenfalls nicht mit den senkrechten kohärent[8]). Die Dämpfung der Plasmaschwingungen erfolgt außer durch Ausstrahlung durch Zusammenstöße der Elektronen mit dem Gitter, die Anregungsfunktion ergibt sich im wesentlichen aus der Konkurrenz der Stoßdämpfung mit der Strahlungsdämpfung. Die Stoßdämpfung ist durch die Relaxationszeit von 10^{-14} sec gegeben. Der Strahlungsdämpfung entspricht, wenn man Dipolstrahlung voraussetzt, eine Halbwertszeit von $\frac{10^{-8}}{N}$ sec, wobei N die Zahl der einheitlich schwingenden Elektronen ist. Durch Anwendung der Bohrschen Theorie aus dem Jahre 1913, wobei die der Elektronenbindung entsprechende Frequenz bei Bohr[9]) durch die Plasmafrequenz zu ersetzen ist, ergibt sich N von der Größenordnung[10]) $10^5 \left(\frac{\vartheta}{v_0}\right)^3$ wenn v die Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen ist und v_0 der Energie von 10 kV entspricht. Die Anregungsfunktion erhält man daher proportional $\frac{10^{13}\left(\frac{v}{v_0}\right)^3}{10^{13}\left(\frac{v}{v_0}\right)^3 + 10^{14}}$ in hinreichender Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Die Anwendbarkeit der Dipolformel für die Ausstrahlung bedarf allerdings besonderer Begründung, da an der Metalloberfläche jedenfalls verschiedene gegeneinander schwingende Bereiche entstehen. Wir möchten vermuten, daß die Gasbeladung[11]) eine Erhöhung der Lichtabsorption in der Metalloberfläche bewirkt, so daß die aus den tieferliegenden Schichten kommende

Strahlung abgeschirmt wird. Im gasfreien Zustand hat man daher im allgemeinen nur die ganz unbeträchtliche Multipolstrahlung. Auch bei Berücksichtigung einer erhöhten Lichtabsorption ergeben sich für die Deutung der absoluten Ausbeuten anscheinend keine Schwierigkeiten.

Freiburg i. Br., Radiologisches Institut.

K. Sommermeyer.

Eingegangen am 9. Februar 1949.

[1]) Lilienfeld, I. E. und Rother, F., Phys. Ztschr. **21**, 249 und 360 (1920).
[2]) Seemann, H., Phys. Ztschr. **22**, 581 (1921).
[3]) Sommerfeld, A., Atombau und Spektrallinien **2**, 519 (1944).
[4]) Cohn, M. W., Ztschr. f. Phys. **75**, 544 (1932) und vorhergehende Arbeiten.
[5]) Bei poliertem Th sind wenigstens Andeutungen von Polarisation vorhanden, deren Bedeutung allerdings nicht eindeutig ist.
[6]) Wohlgemerkt, das Leuchten rührt nicht von einer Oxydschicht her, es tritt auch auf bei edlen Metallen und bei den unedlen leuchten die Oxydschichten meist überhaupt nicht.
[7]) Steenbeck, M., Ztschr. f. Phys. **76**, 544 (1932) und bei Berücksichtigung von Fußnote 8.
[8]) Die Frequenz der Plasmaschwingungen senkrecht und parallel zur Oberfläche muß etwas unterschiedlich angenommen werden. Die Plasmafrequenz ist im allgemeinen etwas kleiner als Langmuirs Wert und hängt von der Form des schwingenden Gebietes ab. Vgl. E. David, Zs. f. Phys. 389 (1939).
[9]) Bohr, N., Phil. Mag. **25**, 10 (1913).
[10]) Dabei sind 30% der Elektronen gezählt, die von dem einfallenden Elektron auf einer in der Plasmahalbperiode zurückgelegten Wegstrecke angeregt werden.
[11]) Es erscheint jedoch auch noch eine weitere Deutung des Einflusses der Gasbeladung möglich. Wird durch die in die Grenzschicht eindringenden Luftmoleküle die Konzentration der freien Metallelektronen merklich vermindert, so erniedrigt sich dort auch die Plasmafrequenz, eine Kohärenz mit den im Metallinnern erfolgenden Schwingungen ist nicht mehr möglich und die Dipolformel kann angewandt werden.

Die Modifikationen des Kalziumorthosilikates Ca_2SiO_4.

Bis vor kurzem wurde allgemein angenommen, daß Ca_2SiO_4 zwei Umwandlungen habe: $\alpha \rightleftharpoons \beta$ bei 1450° und $\beta \rightleftharpoons \gamma$ bei 675°. Die α-Modifikation wurde als monoklin oder triklin beschrieben, β-Ca_2SiO_4 als rhombisch und γ-Ca_2SiO_4 gleichfalls als rhombisch mit Olivin-Struktur[1]). Durch die Arbeiten von M. A. Bredig[2]), K. T. Greene[3]), A. van Valkenburg und H. F. McMurdie[4]) sind bereits früher geäußerte Zweifel gegen diese Anschauungen bestätigt worden. Bei den höchsten Temperaturen (oberhalb 1500°) ist danach nicht eine trikline, sondern eine hexagonale α-Modifikation mit der Struktur des Glaserits $(K, Na)_2SO_4$ stabil. Weiter ist nach M. A. Bredig ebenfalls bei hohen Temperaturen eine α'-Modifikation mit der Struktur des K_2SO_4 zu erwarten. Dafür steht aber nach den bisherigen Ergebnissen nur der viel zu enge Temperaturbereich von 1450 bis 1500° zur Verfügung, da von 1450 bis 675° β-Ca_2SiO_4 stabil sein soll.

Röntgen-Pulveraufnahmen bei Temperaturen zwischen 20 und 1000° haben nun den Beweis erbracht, daß auch die Ansichten über die Stabilitätsgebiete der β- und γ-Modifikationen nicht richtig sind. Die Ergebnisse einer fortlaufenden Versuchsreihe an einem reinen, ursprünglich in der γ-Modifikation vorliegenden Präparat sind nachstehend wiedergegeben. Unmittelbar aufeinanderfolgende Erhitzung und Abkühlung ist durch Zusammenfassung zu je einer Gruppe gekennzeichnet.

Temperatur ° C	Kristallart
20	γ
750	γ
1000	α'
20	β
20	β
1000*)	—
800	α'
700	α'
20	β
20	β
700	α'
1000*)	—
600	β'
500	β'

*) Glühung in der Kamera ohne Aufnahme.

Das wichtigste Ergebnis ist, daß im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung das β-Ca_2SiO_4 keine bei hoher Temperatur stabile Modifikation ist. Diese Möglichkeit hat M. A. Bredig in seiner letzten Arbeit auch mit erwogen. Er glaubte aber, daß es dann bei hoher Temperatur ein „wahres" β neben α' geben müßte. Sowohl β wie auch γ geben jedoch beim Erhitzen bereits erheblich unter 1000° ein Diagramm, das mit dem des β-K_2SO_4 und dem des durch Zusätze stabilisierten α'-Ca_2SiO_4 weitgehend übereinstimmt. Beim Abkühlen ist α' noch bei 700° beständig. Erst noch tiefer wandelt es sich um und liefert ein neues mit β' bezeichnetes Diagramm, das identisch ist mit dem früher als kennzeichnend für die α-Modifikation angesehenen. Bemerkenswert ist weiter, daß das γ-Ca_2SiO_4 noch bei 750°, also oberhalb des bisher angegebenen Umwandlungspunktes von 675°, festgestellt wurde und daß es sich beim Abkühlen nicht zurückgebildet hat.

Es müssen noch verschiedene Punkte geklärt werden, ehe festliegt, in welchen Bereichen die Tieftemperatur-Modifikationen beständig sind und ob β' tatsächlich eine neue Modifikation ist. Diese Fragen treten aber zunächst zurück gegenüber der erzielten Klarheit über die Hochtemperatur-Modifikationen.

Aus den Untersuchungen von M. A. Bredig geht bereits hervor, daß α- und α'-Ca_2SiO_4 weitgehend fähig sind, Ionen geeigneter Größe aufzunehmen. Dadurch werden ihre Umwandlungstemperaturen stark beeinflußt. Die Kenntnis der Gebiete, in denen diese Kristallarten beständig sind, wird besonders wesentlich für die kalkreichen Teile vieler Systeme. Im System Ca_2SiO_4-$Ca_3(PO_4)_2$ werden mit steigendem Phosphatgehalt die Temperaturen der Umwandlungen so stark erniedrigt, daß zunächst α' und dann auch α sich nicht mehr umwandeln. Ca_2SiO_4 mit etwa 15% $Ca_3(PO_4)_2$ nimmt eine kennzeichnende Zwischenstellung ein und zeigt bei 20° die α'- und bei 1000° die α-Struktur. Die von Bredig vorgeschlagene Deutung des Merwinits $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ als Mischkristall von Mg_2SiO_4 mit Ca_2SiO_4 wird jetzt viel besser verständlich, da es nicht mehr notwendig ist, zwei getrennte Umwandlungen zwischen 1420 und 1580° vorzusehen. Es kann vielmehr angenommen werden, daß die Temperatur der α-α'-Umwandlung von 1420 bzw. 1450° durch Zusatz von Mg bis 1580° erhöht wird. Die untere Temperaturgrenze für die Stabilität von α'-Ca_2SiO_4 tritt dagegen erst bei viel niedrigerer Temperatur in Erscheinung.

Herrn Dr. H. Möller danke ich für die ständige Unterstützung bei diesen Untersuchungen.

Düsseldorf, Max-Planck-Institut für Eisenforschung.

G. Trömel.

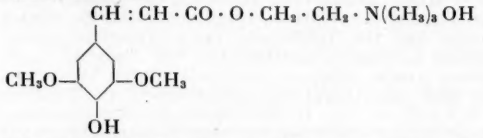
Eingegangen am 9. März 1948.

[1]) O'Daniel, H., Tscheischwill, L., Z. Krist. **104**, 124 bis 141 (1942).
[2]) Bredig, M. A., J. Phys. Chem. **46**, 747—64 (1942); Am. Mineral. **28**, 594—601 (1943); J. Phys. **49**, 537—553 (1945).
[3]) Greene, K. T., J. Res. Nat. Bur. Standars **32**, 1—10 (1944).
[4]) Valkenburg, A. van, McMurdie, H. F., J. Res. Nat. Bur. Standards **38**, 415—18 (1947).

Über den Bitterstoff der Rapssamen.

Frische zerkleinerte Rapssamen, aber auch Rapspreßkuchen besitzen einen bitteren Geschmack, der nach Befeuchten mit Wasser bald durch den scharfen Geschmack des Senföles überdeckt wird. Dieses Senföl wird aus dem Glukosid Gluconapin, dessen Vorhandensein Sjollema[1]) wahrscheinlich machen konnte, durch den Fermentkomplex Myrosinase in Freiheit gesetzt. Wenn man für eine vollständige Aufspaltung des Glukosids Sorge trägt und das Senföl abdestilliert, verliert der Rückstand den scharfen Geschmack und der bittere Geschmack tritt wieder in Erscheinung. Der Gehalt an Senföl und Bitterstoff schränken den Wert des nährstoffreichen Rapskuchens für Fütterungszwecke ein und machen ihn für die menschliche Ernährung ungeeignet. Es dürfte aber möglich sein, Formen zu züchten, die diese Stoffe nur in Spuren enthalten oder ganz frei davon sind. Für die Auslese senfölfreier Stämme wurde bereits eine einfache Methode entwickelt (Schwarze[2]). Im Zusammenhang mit der Ausarbeitung einer Methode zum Nachweis

des Bitterstoffes, von dem lediglich die physiologische Wirkung auf das Geschmacksorgan bekannt war, wurden Versuche zur Charakterisierung und Isolierung dieses Stoffes durchgeführt. Dabei ergab sich zunächst, daß er basischen Charakter besitzt, bei Zusatz von Alkali intensiv gelb gefärbt wird und unter der Quarzlampe in saurer Lösung hellblau und in alkalischer Lösung grün fluoresziert. Die Capillaranalyse eines wäßrigen Auszuges zeigte, daß die Zone der Gelbfärbung und der Fluoreszenz genau zusammenfallen, also beide Erscheinungen an ein und denselben Stoff gebunden sind. Die Basennatur des Stoffes, sein bitterer Geschmack und die Gelbfärbung bei Zusatz von Alkali deuteten auf das in den Samen des weißen und schwarzen Senfes enthaltene Sinapin hin, das nach einigen vergeblichen Versuchen auch tatsächlich aus entfettetem Rapsschrot als Rhodansalz durch Extraktion mit 85 % Alkohol gewonnen und in das lösliche Sinapinbisulfat in Anlehnung an die Arbeitsweise von Gadamer[2]) übergeführt werden konnte. Die Fällung mit Rhodankali gelingt nur im schwach angesäuerten, stark eingeengten und mit Petroläther ausgeschüttelten Extrakt. Die Schmelzpunkte des gereinigten Sinapinrhodanids und -bisulfates liegen bei 179 bzw. 187° und stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten (179 und 186,5) gut überein. Wie das Sinapin des Senfes läßt es sich in Sinapinsäure, ein Zimtsäurederivat, und Cholin aufspalten. Der Bitterstoff des Rapses ist also offenbar mit dem bereits bekannten Sinapin, dem die untenstehende, von Späth[4]) durch Synthese sichergestellte Struktur zukommt, identisch.



Unbekannt war bisher die blaue bzw. grüne Fluoreszenz im ultravioletten Licht. Der Umschlag der mit dem von farblos nach gelb im Tageslicht zusammenfällt, liegt zwischen p_h 7,2 und 7,5. Weiterhin wurde festgestellt, daß Sinapin mit konzentrierter Salpetersäure eine Rotbraun- und mit salpetriger Säure eine Gelbfärbung gibt. Die Gelbfärbung bei Alkalizusatz sowie das Aufleuchten unter der Quarzlampe kann zum Sinapinnachweis benutzt werden, also zur Erkennung sinapinarmer oder sinapinfreier Formen, dasselbe Verhalten und die Reaktion mit salpetriger Säure auch zur quantitativen Bestimmung. Der Sinapingehalt von 30 am gleichen Ort angebauten Rapsstämmen schwankte zwischen 0,78 und 1,33 % bei einem Durchschnittswert von 1,06 %. Er wird stark durch die Bodenbeschaffenheit und den Witterungsverlauf beeinflußt. Über die Untersuchungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung,
Erwin-Baur-Institut, Voldagsen.

P. Schwarze.

Eingegangen am 28. Februar 1949.

[1]) Czapek, F., Biochemie der Pflanzen III, 187, Jena (1925).
[2]) Schwarze, P., Züchter 17./18. 19 (1946).
[3]) Schneider, W., Handbuch der Pflanzenanalyse (Klein) II, 2. H. 1089. Wien (1932).
[4]) Rijn, J. J. L. van, Die Glykoside 155. Berlin (1935.)

Über eine Methode der quantitativen Bestimmung der Phosphatase-Aktivität in 2,5 · 10⁻⁷ Milligramm Gewebe mittels histologischer Technik.

1939 gab G. Gomori[1]) eine Methode zum Nachweis der alkalischen Gewebsphosphatase in histologischen Schnitten an. Diese Methode wurde später auch für die Darstellung der sauren und Pyrophosphatasen modifiziert. Seitdem weist — vorwiegend im angloamerikanischen Schrifttum — eine ständig wachsende Zahl von Veröffentlichungen über das Vorkommen der Gewebsphosphatasen sowie ihr Verhalten bei wechselnden Bedingungen auf die große Bedeutung dieser Technik für die Histochemie hin.

Der chemische Ablauf der Gomorischen Reaktion ist folgender: alkohol- oder acetonfixierte Gewebsstücke werden nach besonderer histologischer Technik in Paraffin oder Celloidin eingebettet und auf 5 bis 10 μ Dicke geschnitten. Die Schnitte werden in einer auf das optimale pH gepufferten Lösung von Calziumnitrat und organischem Phosphorsäureester bei 37° C einige Zeit bebrütet. Dabei spaltet die im Gewebe vorhandene Phosphatase den Phosphorsäureester. Die freiwerdende Phosphorsäure verbindet sich mit $Ca^{\cdot\cdot}$ zu unlöslichem Calziumphosphat, und zwar am Ort ihrer Entstehung. In den folgenden Schritten der Reaktion wird dieses Calziumphosphat in Cobaltphosphat, und das hinwiederum zu dem nun sichtbaren, schwarzen Cobaltsulfid umgesetzt.

Der Vorteil dieser histochemischen Reaktion vor den üblichen chemischen Bestimmungsmethoden liegt in der Möglichkeit genauester Lokalisation der Phosphatase im Gewebe. Ihr Nachteil war bislang der, daß quantitative Auswertung unmöglich war.

In unserem Bemühen, die von Pritchard[2]) aufgestellte, auf Schätzung beruhende Vierteilung der Schwärzungsintensität zu verfeinern, gelangten wir zur Anwendung photometrischer Methoden: Der Grundgedanke war dabei, das Verhältnis V der ohne Präparat zum Mikroskopokular gelangenden Lichtintensität M_0 zu der durch das in den Strahlengang hineingestellte Präparat zum Okular gelangenden Lichtmenge M_P als Maßzahl für die Phosphataseaktivität zu benutzen.

Die aus dem Okular austretende Lichtquantität wird mittels Photozelle und Spiegelgalvanometer gemessen[3]). In das Okular eingelegte Blenden gestatten, sehr kleine Präparatausschnitte auszublenden, so daß es bei Verwendung von Bogenlicht als Mikroskopbeleuchtung möglich ist, Strukturen bis zu einem Durchmesser von 10μ, bei hellen Präparaten bis zu 7μ Durchmesser auf ihre Phosphataseaktivität zu analysieren. Das bedeutet, daß die Phosphatase in einzelnen Zellen und in günstigen Fällen sogar in einzelnen Zellkernen quantitativ bestimmt werden kann.

Der durchschnittliche Fehler der Meßanordnung allein liegt unter 0,5% von V, wenn Glühlicht zur Mikroskopbeleuchtung benutzt wird. Er erhöht sich auf etwa 3%, wenn bei Meßbezirken von weniger als 50mal 50 μ die Verwendung von Bogenlicht notwendig wird. Inhomogenität des Präparates sowie Unterschiede in der Schnittdicke erhöhen den Fehler der Bestimmungsmethode um weniger als 1%, wenn an mehreren Stellen und verschiedenen Schnitten gemessen wird. Die durch den histochemischen Vorgang selbst hervorgerufene Ungenauigkeit läßt sich bei genauester Einhaltung gleicher Bedingungen auf etwa 1,5% von V herabsetzen, so daß Gesamtfehler von durchschnittlich 3% für die Phosphatasebestimmung bis zu 1,25 · 10^{-5} Milligramm Gewebe und von 5,5% bei Analysen bis zu 2,5 · 10^{-7} mgr. Gewebe zu erwarten sind.

Göttingen, Histologische Abteilung
des Anatomischen Institutes.

Karlheinz Neumann.

Eingegangen am 19. März 1949.

[1]) Gomori, G., Proc. Soc. exp. Biol. and Med. *42*, S. 23 (1939).
[2]) Pritchard, J., J. of Anatomy *81* (1947).
[3]) Die physikalischen Instrumente wurden in großzügiger Weise vom 1. Physikalischen Institut (Prof. Dr. R. Pohl) zur Verfügung gestellt.

Ein Farbgen als relativer Geschlechtsrealisator bei Porcellio scaber (Isopoda).

Die plötzliche Änderung des normalen Geschlechtsbestimmungsmodus eines Organismus unter dem Einfluß mutanter autosomaler Gene, deren Normalallele keinen ersichtlichen Zusammenhang mit dem Geschlechtsbestimmungsvorgang erkennen lassen, ist eine bisher sehr selten beobachtete Erscheinung, die wohl nur von Kosswig[1]) und Mitarbeitern für die Allele der Colorserie bei lebendgebärenden Zahnkarpfen nachgewiesen werden konnte. Bei diesen Fischen wird — zumeist nach Art- bzw. Gattungskreuzung — unter der

Einwirkung dieser heterochromosomalen Allele im Zusammenwirken mit dem Idiotypus des Xiphophorus eine unter Umständen sehr bedeutende Verschiebung des normalen Geschlechtsverhältnisses erzielt, die im Extremfall ($C^{Mo'}$) zu einer ganz unisexuellen Nachkommenschaft führen kann.

Bei *Porcellio scaber* konnte nun ein Allelenpaar gefunden werden[3]), das eine im Prinzip ganz gleichartige Wirkung entfaltet, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß sich diese mit Sicherheit im arteigenen Genom manifestiert. Für die einheitlich schwarze Normalform dieser Assel (mm) ist eine ♂-Häufigkeit von 43,8 bis 76,1% in den einzelnen Zuchten charakteristisch; es ergibt sich also im Durchschnitt gegenüber dem ungefähren 1 : 1-Verhältnis der Geschlechter in gemischten Zuchten und wilden Populationen ein deutliches Überwiegen der ♂♂. Im Rahmen der genannten Variationsbreite lassen sich ♂♂- und ♀♀-reiche Stämme isolieren, deren unterschiedliches Verhalten als genetisch bedingt angesehen werden muß. — Das dominante Gen M nun, das rein äußerlich eine unregelmäßige Scheckung der Dorsalseite hervorruft, hat — wie dies aus der Tabelle hervorgeht — einen überraschenden Einfluß auf das normale Geschlechtsverhältnis derart, daß die Häufigkeit des männlichen Geschlechts bei allen Trägern dieses Allels sehr stark (um etwa 40%) abgesenkt erscheint. Während also unter den mm-Tieren in der Regel die ♂♂ deutlich überwiegen, sind diese bei den M-Tieren entschieden in der Minderzahl. Hier hat also ein autosomales Allelenpaar, dessen primäre Wirkung in keinem Zusammenhang der Geschlechtsbestimmung steht, in der eigenen Art sekundär eine wesentliche Bedeutung für die Geschlechtsrealisation erlangt.

Tabelle.

Stamm	Farbrasse	♂ — %
Mb/1	mm	43,75
	M	8,06
Wz.	mm	76,13
	M	28,31
Se.	mm	69,32
	M	12,50

Grundsätzlich bestünde allerdings auch die Möglichkeit, diese Befunde anstatt durch direkte Einwirkung des Farbgens durch unterschiedliche Letalität der Geschlechter in den verschiedenen Farbgruppen, durch gerichtete Reduktion oder durch unterschiedliche Befruchtungschancen der M- und m-Spermien zu erklären. Durch geeignete Kreuzungen, die a. O. publiziert werden, konnten jedoch all diese Möglichkeiten ausgeschlossen werden. Der Einwand, die geschlechtsbeeinflussende Wirkung könne ebensogut auch von einem anderen mit dem Farbfaktor eng gekoppelten Gen ausgehen, läßt sich bei *Porcellio* gleichfalls weitgehend ausschalten, da die Wirkungsweise des M-Faktors in 9 verschiedenen Populationen geprüft wurde, wobei stets ein grundsätzlich gleichartiges Verhalten festgestellt wurde. Unter der großen Zahl der geprüften ♀♀ hätte die angenommene enge Koppelung wenigstens hin und wieder durchbrochen sein sollen und es hätte dementsprechend wenigstens gelegentlich ein abweichendes Verhalten erwartet werden müssen; dies ist jedoch niemals der Fall gewesen. Auch konnte bei zwei weiteren, einer nah verwandten Gattung angehörenden Arten (*Tracheoniscus rathkii* und *Tr. bosporanus*) je ein Allelenpaar nachgewiesen werden, das sich sowohl in der Farbwirkung wie in der Geschlechtsbeeinflussung wie auch in seinen Dominanzverhältnissen fast genau so verhält wie die m-Faktoren von *Porcellio scaber*, und das daher sicherlich als diesen homolog aufgefaßt werden muß.

Diese Tatsachen lassen sich schwerlich anders verstehen als unter der Voraussetzung, daß *Porcellio scaber* ein latenter Hermaphrodit ist. Histologische Untersuchungen zur Nachprüfung dieser Annahme sind eingeleitet. Hierdurch wird auch eine Überprüfung des bisherigen Erklärungsmodus für die bei zahlreichen Oniscoideen festgestellte Monogenie nahegelegt, um so mehr als die Existenz zwittriger Arten bereits bei verschiedenen anderen Isopoden-Gruppen mit Sicherheit nachgewiesen wurde, und die genannte Erscheinung sich unter der Voraussetzung von Rudimentärhermaphroditismus sicherlich viel zwangloser verstehen läßt als bisher.

Forschungsinstitut f. Rebenzüchtung, Geilweilerhof.

Gustaf de Lattin.

Eingegangen am 13. Februar 1949.

[1]) Kosswig, Roux'Arch. Entw.-mech. 128 (1933).
[3]) de Lattin, Zool. Anz. 125 (1939).

Telotaxis und Optomotorik von Eristalis bei Augeninversion.

Die Schwebfliege Eristalis tenax gehört zu den hinsichtlich ihrer Lichtreaktionen am besten untersuchten Insekten. Im Dunkelkammerversuch stellt das laufende entflügelte Tier — und zwar unter bestimmten Bedingungen selbst bei einseitiger Blendung — seine Längsachse aus jeder Ausgangslage in die Richtung horizontal einfallenden Lichts und bewegt sich geradlinig auf die Lichtquelle zu, im Lichtfeld zweier unter 90° gekreuzter parallelstrahliger Bündel zeigt es präzises Resultantenverhalten und reagiert scharf auf Intensitätsdifferenzen der beiden Lichtquellen. Experimentelle Auswertung dieser Eigenschaften, die bis zur Messung der relativen Empfindlichkeit des Einzelommas und zur Aufstellung eines foveofugal ansteigenden Empfindlichkeitsgefälles im Auge[1])[2]) vorgetrieben wurde, führte zu sehr bestimmten Vorstellungen über den Ablauf der „Fixierreaktion" (Telotaxis n. Kühn[3]), s. Fig. 1): Belichtung des Komplexauges aus beliebiger Richtung löst eine Wendereaktion von bestimmter, durch die „Empfindlichkeit" des gereizten Ommas und seine Lage im Auge gegebener Stärke und Drehrichtung aus, die den Lichtstrahl reflektorisch in eine Gruppe von genau nach vorn sehenden Ommen, die „Fixierstelle", hineinleitet. Auf Belichtung dieser Region erfolgt keinerlei Drehung: das Tier bewegt sich — wenn überhaupt — geradlinig auf das Licht zu.

Zwei bei Eristalis gegebene Voraussetzungen, die außerordentliche Elastizität der Halsregion und das Ausbleiben von Halsreflexen (unter den angewandten Bedingungen beim laufenden Tier), ermöglichten mir die Untersuchung der Fixierreaktion mit neuer Methode. Dem Tier wird der Kopf *genau 180°* um die Längsachse herumgedreht und in dieser Lage durch ein Paraffintröpfchen festgehalten. Der Eingriff ist voll reversibel und schädigt das Tier nicht, das sich füttern läßt und in homogener Umgebung auf von unten beleuchteter Glasplatte[4]) normal umherläuft. Durch diesen Kunstgriff gerät das linke Auge an die Stelle des rechten und umgekehrt. Für den hier allein in Betracht kommenden horizontalen Augensektor bedeutet das: Versetzung von „linksdrehenden" Ommenpartien an die Stelle von „rechtsdrehenden" und umgekehrt, aber keine — oder nur geringfügige — Dislokation der Fixierstelle und keine Änderung der Richtung des postulierten Empfindlichkeitsgefälles. Aus Fig. 2 lassen sich die bei Geltung des Kühnschen Schemas zu erwartenden Reaktionen ablesen. Wie man sieht, sollte das positiv phototaktische 180°-Tier im horizontalen Lichtbündel aus fast jeder Ausgangslage reflektorisch in die lichtabgewandte Lage gedreht werden und — wenn überhaupt — vom Licht fortlaufen, und das tut es im kritischen Versuch tatsächlich! Im übrigen ergeben sich Diskrepanzen zu den bisherigen Vorstellungen:

I. Das 180°-Tier wendet während seines Laufs vom Licht fort dauernd nach links und rechts, und zwar um erhebliche Winkelbeträge bis ± 90°, und dreht dann erst in die lichtabgewandte Lage zurück.

II. Alle untersuchten Tiere gingen nach längerer — von Tier zu Tier wechselnder — Versuchsdauer unter

bestimmten Bedingungen zum *Rückwärtslauf* über und gelangten jetzt, zwar langsam und unter sichtlich heftigen „Anstrengungen", aber geradlinig mit nur ganz geringfügigen Korrekturbewegungen *zum Licht* hin!

III. Bei solchen Tieren ließ sich gelegentlich — wenn auch selten — Rückwärtslauf weg vom Licht beobachten, *niemals* aber — weder bei genau horizontalem noch von schräg oben bzw. schräg unten einfallendem Lichtbündel (100-W- Scheinwerfer oder Projektionsapparat) selbst nicht bei genau lichtwärtigen Ausgangslagen und nicht für die kleinste Laufstrecke — *kam Vorwärtslauf zum Licht hin vor!* — im Gegenteil: in keiner Lage des Tiers (bei Reaktion I) sind die Wegwendungen so heftig wie in der genau lichtzugewandten.

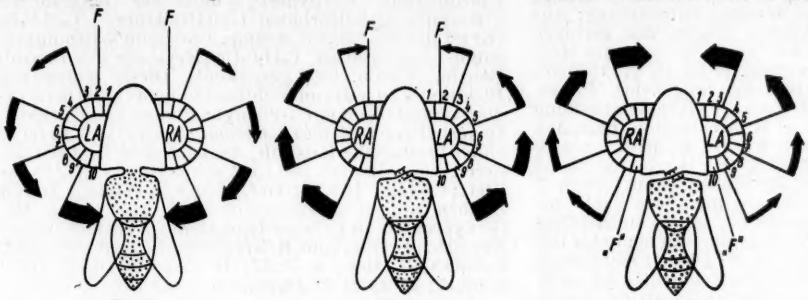


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. Telotaxisschema des Normaltiers (nach Kühn, Mast, Dolley und Wierda, abgeändert und vereinfacht). F = Fixierstelle; LA = horizontaler Querschnitt des linken Auges; RA = dasselbe rechts; *Richtung* der Pfeile = *Drehsinn* der bei Belichtung des zugehörigen Ommas ausgelösten Wendereaktion; *Breite* der Pfeile = der Empfindlichkeit des gereizten Ommas, proportionale Erregungsgröße = *Stärke* der Wendereaktion (ohne Anspruch auf quantitative Exaktheit).

Fig. 2. Schema für die bei Geltung von Fig. 1 zu erwartenden Reaktionen eines Tiers, dem der Kopf 180° um die Längsachse gedreht wurde. Bez. wie in Fig. 1.

Fig. 3. *Lediglich zur Gegenüberstellung* konstruiertes Schema, abgeleitet aus den Versuchsergebnissen am 180°-Tier.

IV. Diesen Befund bestätigen Versuche mit nicht ganz „einkorrigierten" 180°-Tieren. Eine ganz geringfügige Abweichung von der 180°-Kopflage genügt bereits, um *im Oberlicht* die der einseitigen Blendung entsprechende Lichtgleichgewichtsstörung (s. Anm. 4) hervorzurufen, nämlich dauernde Manegebewegungen (im Sinne der Drehtendenz des stärker belichteten, höher liegenden Auges). Solche 170°-Tiere schalten im nur annähernd horizontalen, leicht geneigten Lichtbündel in ihren Lauf vom Licht weg gedehnte Spiralen des entsprechenden Drehsinns ein. Dabei fällt der gedehnte Kurventeil in die lichtabgewandte, der scharf gekrümmte in die lichtzugewandte Bewegungsphase — also genau umgekehrt wie bei den aus der Literatur wohlbekannten gedehnten Spiralen einseitig geblendeter Normaltiere.

V. Die Voraussage erscheint nicht allzu kühn, daß im Versuch mit zwei gekreuzten parallelstrahligen Lichtbündeln variierter Intensitätsdifferenz das „positive", aber vom Licht weglaufende 180°-Tier den — seiner künstlichen negativen Phototaxis entsprechenden — dem Verhalten des Normaltiers genau entgegengesetzten Reaktionsausfall zeigen wird (s. Fig. 3), womit sich der Schluß auf ein Empfindlichkeitsgefälle aus den erwähnten Versuchen am Normaltier[2]) als unzulässig erweisen muß.

Überblickt man die Ergebnisse am 180°-Tier (die Diskrepanzen zu bisherigen Vorstellungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, lassen sich aus einem Vergleich mit Fig. 1, 2 u. 3 ablesen), so ergibt sich mit großer Eindringlichkeit, daß die „Licht-Fixierreaktion" von Eristalis kein lediglich den Drehreflexen und der Empfindlichkeit von Einzelelementen des Rezeptors entsprechend ablaufendes Geschehen ist, sondern eine Integrationsleistung des zentralen, die „Lokalzeichen" des Sinnesapparats auswertenden Nervensystems.

Versuche mit 180°-Tieren liefern ferner einen Beitrag zu dem viel diskutierten Problem, ob Insekten retinale Verschiebung des Gesamt-Umfeldmusters, die durch passiven Transport des Tiers relativ zur Umgebung hervorgerufen wird, „unterscheiden" können von solcher, die durch die aktive Eigenbewegung der Tiere notwendigerweise entsteht[5])[6])[7])[8]).

180°-Tiere bewegen sich bei *Drehung* eines vertikalen schwarz-weiß-längsgestreiften Zylinders um ihre horizontale Lauffläche herum nicht wie Normaltiere *mit*, sondern erwartungsgemäß *entgegen dem Drehsinn* der Streifentrommel. Die kritische Frage ist die nach dem Verhalten freilaufender 180°-Fliegen im *ruhenden* Streifenzylinder, eine Situation, in der Normaltiere keine Bewegungsanomalien zeigen. Führt man diesen Versuch bei *Oberlicht* aus, in dem die Tiere eine dauernde Tendenz zur einseitigen Zwangsbewegung aufweisen (s. o.; Anm. 4), dann beobachtet man zunehmend heftigere Manegebewegungen: Die schon vorhandene Lichtgleichgewichtsstörung wird durch den optokinetischen „Drehschwindel" verstärkt, den das beim Kreislauf der Tiere im gleichen Sinn über die Retina wandernde Umfeldmuster hervorruft. Bei Verwendung von *Unterlicht* und genau „einkorrigierten" 180°-Tieren, die im homogenen Umfeld in normaler Haltung und ohne irgendeine erkennbare Zwangsbewegung umherlaufen, erhält man eine ganz andere Reaktion: sofort nach Überstülpen des Streifenzylinders beginnen die Tiere heftige und abrupte Pendelbewegungen (um die Hochachse). Im typischen Fall wendet die Fliege z. B. ein paar schrittlang rechts, hält an, wendet sofort links, hält, wieder rechts u. s. f., die Wendungen werden heftiger und knapper, es folgen ein paar Hin- und Herzuckungen auf der Stelle, dann sitzt das Tier „zusammengekauert" wie festgekeilt und beginnt meist sich zu putzen.

Dieser Versuchsausfall gibt einen Hinweis darauf, wie die strittige, eingangs präzisierte „Unterscheidung" geleistet wird, genauer, wie der bekannte Unterschied im Verhalten des Normaltiers in den beiden für den optischen Apparat identischen Situationen bei passiver Verfrachtung einerseits und bei Spontanbewegung andererseits zustande kommt: Bei Eristalis ist — in Übereinstimmung mit dem Befund der Telotaxisuntersuchung (s. o.) — offenbar ein *zentraler Mechanismus* vorhanden, der *spontane Eigenbewegung* und *entsprechend gegensinnige retinale Verschiebung* miteinander koppelt.

Max-Planck-Institut für Meeresbiologie
Wilhelmshaven und
Zoologisches Institut der Universität Heidelberg.

Horst Mittelstaedt.

Eingegangen am 7. Februar 1949.

[1]) Mast, S. O., J. exp. Zool. **38**, 109 (1923).

[2]) Dolley u. Wierda, Z. exp. Zool. **53**, 129 (1929).

[3]) Kühn, A., Handb. norm. path. Physiol. XII/1/II/1, 29 (1929), dort weitere Literatur.

[4]) Bei Oberlicht treten charakteristische Licht-Gleichgewichtsstörungen auf, da Eristalis — wie ich nachweisen konnte — Lichtrückenreaktion zeigt.

[5]) Buddenbrock, W. von, Grundr. d. vergl. Phys. I, 22 (1937).

[6]) Hertz, M., Z. vergl. Phys. **20**, 430 (1934).

[7]) Tonner, F., Z. vergl. Phys. **25**, 427 (1938).

[8]) Lüdtke, H., Z. vergl. Phys. **26**, 162 (1939).

Bakteriostatische Wirkung einiger Phenazinderivate auf Mycobacterium tuberculosis, typ. gallinaceus.

Das aus Kulturen von Bacillus pyocyaneus (Pseudomonas pyocyanea) isolierte Phenazin-α-carbonamid[1]) erwies sich als ein wesentlicher Bestandteil der „Pyocyanase"[2]). Zur Prüfung der bakteriostatischen Wirkung hatten wir den Milzbrandbazillus (Bacillus anthracis) benutzt, bei dem auch erstmals die wachstumshemmende Eigenschaft der „Pyocyanase" festgestellt worden war[3]). Zur weiteren Austestung von Phenazinderivaten wählten wir *Mycobacterium tuberculosis, typ. gallinaceus*, das wir auf dem Hohnschen *Einährboden, Substrat* 4[4]) züchteten.

Phenazin-α-carbonamid bewirkt in einer Verdünnung von 1 : 10 000 keine Wachstumshemmung; eine höhere Konzentration konnte wegen der geringen Löslichkeit nicht geprüft werden. Während beim Milzbrandbazillus das Amid wirksamer ist als die Carbonsäure, liegen hier die Verhältnisse umgekehrt. *Phenazin-α-carbonsäure* hemmt noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000. Bei dieser Konzentration beginnen zwar die Bakterien, ebenso wie im Kontrollversuch, nach etwa 7 Tagen zu wachsen. Das Wachstum bleibt aber kurz darauf regelmäßig stehen; selbst nach 7 Wochen ist der Rasen noch so dünn wie nach der ersten Woche. Die Bakterien sind, sobald sie sichtbar werden, gelborange gefärbt und fluoreszieren unter der U.V.-Analysenlampe lebhaft gelb. Diese Erscheinung beruht auf der Fähigkeit der Tuberkelbazillen die nicht fluoreszierende Phenazin-α-carbonsäure zu der leuchtend gelb fluoreszierenden 9,10-Dihydrophenazin-α-carbonsäure zu reduzieren.

1-Oxyphenazin und 1-Oxy-x-bromphenazin entfalten erst in einer Konzentration von 1 : 1000 eine bakteriostatische Wirkung. *Streptomycin*[5]), das wir zum Vergleich herangezogen haben, wirkt in einer Konzentration von 1 : 10 000 auf dem von uns angewandten Nährboden völlig wachstumshemmend (bei 1 : 100 000 nicht mehr). In der von Lockemann[6]) angegebenen eiweißfreien Nährlösung, die nur anorganische Salze, sowie Glycerin und Asparagin enthält, wirkt *Phenazin-α-carbonsäure* noch in einer Konzentration von 1:100 000 bakteriostatisch.

Versuchstechnik: Zu dem noch flüssigen Hohnschen Nährboden werden die zu prüfenden Substanzen in den jeweiligen Konzentrationen gegeben und bis zur Lösung in sterilen Erlenmeyerkolben mit Kapsenbergkappenverschluß mechanisch geschüttelt. Hierauf wird der Nährboden in Röhrchen abgefüllt und nach Vorschrift bei 83° erstarren lassen.

Zur Beimpfung wurde eine Öse einer gut gewachsenen Kultur von Mycobacterium tuberculosis, typ. gallinaceus, Stamm Stein des Pathologisch-Anatomischen Instituts der Universität Wien, in 2 ccm Bouillon suspendiert (Keimzahl etwa 7 500 000/ccm) und von dieser Suspension jedes Versuchsröhrchen mit einer Öse beimpft. Die Kontrollen fingen stets nach 7 Tagen an zu wachsen und zeigten nach 14 Tagen üppiges Wachstum. Die Versuche wurden 6 Wochen beobachtet

Präparate[6a]): x-Brompyrogallolcarbonat[7]) wurde mit Diazomethan methyliert[8]) und der entstandene x-Brompyrogallolcarbonat-1-methyläther, $C_8H_5O_4Br$ (Krystalle aus Benzin, Schmp. 125°) zum x-Brompyrogallol-1-methyläther, $C_7H_7O_3Br$ (Krystalle aus Benzol-Benzin, Schmp. 99°) gespalten[9]). Dieser wurde mit Bleidioxyd zu x-Brom-o-chinonmonomethyläther oxydiert und letzterer mit o-Phenylendiamin kondensiert[9]). Das erhaltene 1-*Methoxy-x-bromphenazin* (x=2,3 oder 4) bildet braungelbe Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 156° schmelzen. $C_{13}H_9ON_2Br$ (Ber.: C 53,98; H 3,14; Gef.: C 53,83; H 3,08). Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure wurde das Methoxyprodukt zu 1-*Oxy-x-bromphenazin* entmethyliert. Aus Benzol gelbbraune Kristalle vom Schmp. 229–230°. $C_{12}H_7ON_2Br$ (Ber.: C 52,37; H 2,57; N 10,19; Gef.: C 52,47; H 2,62; N 10,25).

Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.

Leonhard Birkofer und Anneliese Birkofer.

Eingegangen am 5. Februar 1949.

[1]) Birkofer, L., Chem. Ber. **80**, 212 (1947).
[2]) Birkofer, L. und Birkofer, A., Klin. Wochschr. **26**, 528 (1948).
[3]) Bouchard, C., C. r. Acad. Science, **108**, 713 (1889).
[4]) Hohn, J., Zentralbl. f. Bakt. **145**, 145 (1941).
[5]) Herrn Prof. H. Lettré, Heidelberg, danken wir für die Überlassung des Streptomycins.
[6]) Lockemann, G., Zentralbl. f. Bakt. **142**, 79 (1938).
[6a]) Für die geschickte Mithilfe bei der Darstellung der Präparate danken wir Herrn H. Trischmann.
[7]) Dargestellt nach Einhorn, A., Cobliner, J. und Pfeiffer, H., Ber. dtsch. Chem. Ges. **37**, 106 (1904).
[8]) Vgl. Hillemann, H., Ber. dtsch. Chem. Ges. **71**, 34 (1938).
[9]) Vgl. Wrede, F. und Strack, E., Ztschr. physiol. Chem. **177**, 177 (1928); Ber. dtsch. Chem. Ges. **62**, 2051 (1929).

Besprechungen.

Klein, Paul E., **Elektronenstrahl-Oszillographen.** 1. Band. Weidmannsche Verlagsbuchhandlung Frankfurt/Main und Berlin, DM 19,—.

Ein Zeitraum von mehr als 10 Jahren ist für die Entwicklung einer modernen elektrischen Meßtechnik, die — wie dies in besonders hohem Maße bei den Elektronenstrahl-Oszillographen der Fall ist — im letzten Krieg im größten Ausmaß vorangetrieben wurde, doch so groß, daß jede aus dieser Zeit stammende Darstellung dieses Themas heute völlig überholt erscheinen muß. Aus dem Laboratoriumsgerät von damals ist in dem heutigen Elektronenstrahl-Oszillographen ein Betriebsmeßinstrument in seinen mannigfachen Ausführungsformen geworden, das wohl aus keinem der weit verzweigten Gebiete der Medizin, Naturwissenschaften und Technik, in das es Eingang gefunden hat, mehr fortzudenken ist.

Durch diese Entwicklung bedingt, hat die Aufgabe, vor die sich heute ein Autor einer Abhandlung über Elektronenstrahl-Oszillographen gestellt sieht, nicht nur die inzwischen erzielten Fortschritte zu berücksichtigen, sondern auch die Aufgabe selbst hat sich grundsätzlich gewandelt. Bestand sie früher entweder in einer rein physikalischen Darstellung für den Fachmann oder in einer elementaren Darstellung für den interessierten Laien, so ist zwar die erstgenannte Form erhalten geblieben, dagegen die zweite völlig in den Hintergrund getreten. Nachdem jetzt Elektronenstrahl-Oszillographen handelsübliche Geräte großer Betriebssicherheit und leichter Bedienbarkeit mit einwandfreien Betriebsanweisungen geworden sind, besteht kein Bedürfnis mehr nach einer Darstellung zu diesem Thema, aus der z. B. Anweisungen über die Verpackung der Röhren zu entnehmen sind. Auch die Forderung nach Angaben von schaltungstechnischen Einzelheiten und Stücklisten braucht unter den heute gegebenen Voraussetzungen nicht mehr berücksichtigt zu werden, da darüber ausreichend Literatur in den laufenden Veröffentlichungen der Broschüren und Funkzeitschriften vorhanden ist. Neu dagegen ist das Bedürfnis nach einer Darstellung entstanden, die dem großen Kreis derer, die heute den Elektronenstrahl-Oszillographen als Meßinstrument benutzen, Aufschlüsse über seine physikalischen Grundlagen, die Funktionen seiner einzelnen Bestandteile sowie über seine Möglichkeiten und Grenzen gibt.

Diesem Bedürfnis kommt das in 2. Auflage erschienene Buch von Paul E. Klein „Elektronenstrahl-Oszillographen" 1. Band entgegen. Während die erste Auflage ausschließlich den Charakter einer elementarsten Darstellung in dem bereits gekennzeichneten Rahmen trug, ist die 2. Auflage völlig umgearbeitet worden. Dies macht sich weniger in dem behandelten Stoff — das Inhaltsverzeichnis weist gegenüber der 1. Auflage zusätzlich nur einen Abschnitt über Hellig-

keitssteuerung auf — als in der Art und dem Umfang der Darstellung bemerkbar. Während die 1. Auflage keine Formel und kein Diagramm enthielt, dafür aber manches an Betriebs- und Behandlungsvorschriften brachte, treten diese Anweisungen in der 2. Auflage weitgehend zurück. So konnte Raum für Wichtigeres geschaffen werden. Die trotzdem erfolgte Umfangsvermehrung war mit Rücksicht auf das neue Darstellungsziel unerläßlich und ist nur zu begrüßen.

Gerade der veränderte Interessentenkreis, an den sich das Buch in seiner 2. Auflage wendet, würde es vielleicht für wünschenswert halten, wenn die Fortlassung der primitivsten Dinge noch radikaler durchgeführt worden wäre; denn die Erläuterungen des Unterschieds zwischen Sockeln und Fassungen und der Möglichkeiten der Farbkennzeichnung der Bedienungsknöpfe bei Mehrfach-Oszillographen erscheint unter der veränderten Darstellungsabsicht des Gesamtwerkes überflüssig. Dagegen würde es für zweckmäßig gehalten werden, wenn statt dessen die Ergebnisse der neueren Entwicklungen auf dem Gebiete der Elektronenstrahl-Oszillographie eine etwas stärkere Berücksichtigung gefunden hätten. Nachdem auch Mehrschichten-Nachtleuchtschirme, Höchstleistungs- und Speicher-Oszillographen Eingang in die Praxis gefunden haben, könnte eine, wenn auch kurze Behandlung dieser Fragen den Nutzen des Werkes nur erhöhen.

Da die 2. Auflage des vorliegenden Buches gegenüber der 1. eine nach anderen Gesichtspunkten durchzuführende völlig neue Bearbeitung des Stoffes erforderte, ist es verständlich, daß die Darstellung noch nicht ganz einheitlich erfolgte. Vom physikalischen Gesichtspunkt aus betrachtet erscheint die rechnerische Behandlung der Strahlablenkung nicht ganz glücklich und eine etwas stärkere Hervorhebung der elementaren physikalischen Elektronenoptik einschließlich der Magnetlinse würde das durch das Buch vermittelte Gesamtbild wesentlich abrunden. Den Hauptbestandteil des Werkes bilden nach Umfang und Inhalt zweifellos die beiden Kapitel über Verstärker und Zeitablenkung. Gerade in diesen beiden wichtigen Abschnitten ist Stoffauswahl und Darstellung so gegeneinander abgestimmt, daß hier eine sehr befriedigende Synthese zwischen den notwendigen theoretischen Grundlagen und praktischen Forderungen entstand, so daß diese Kapitel den Charakter des Buches bestimmen. Vielleicht wäre nur eine etwas vollständigere Behandlung der Entzerrungsmöglichkeiten eines Verstärkers bei hohen Frequenzen am Platze, um bei der großen Bedeutung dieser Frage einem Bedürfnis der Praxis entgegenzukommen.

Leider steht die Aufmachung des Buches — auch bei Berücksichtigung noch etwa vorhandener zeitbedingter Schwierigkeiten — in keinem Verhältnis zu seinem Gebrauchswert. Die in großer Zahl vorhandenen, an sich sehr brauchbaren graphischen Darstellungen sind nur in wenigen Fällen wirklich auswertbar, da sie durch den Druck häufig bis zur Unkenntlichkeit verstümmelt wurden. Auch ist das Fehlen der in der 1. Auflage vorhandenen Abbildungen von photographischen Registriereinrichtungen und Kameras zu bedauern.

Bei der großen Bedeutung, die die Elektronenstrahl-Oszillographie erlangt hat, wird das vorliegende Buch einem starken Interesse begegnen. Hinsichtlich der Gesamtanlage und Durchführung wird die gegebene Darstellung der darin liegenden Aufgabe auch vollauf gerecht, so daß jeder, der sich bei der Durchführung von wissenschaftlichen oder technischen Messungen eines Elektronenstrahl-Oszillographen zu bedienen hat, zu seiner Information, beim Auftreten von Schwierigkeiten oder zur Vermeidung von Fehlmessungen dieses Buch mit Erfolg zu Rate ziehen wird. Der noch ausstehende 2. Band mit der Behandlung der Anwendungen des Elektronenstrahl-Oszillographen dürfte diese Aufgabe abschließen, so daß sein baldiges Erscheinen sehr zu begrüßen wäre.

F. Spitzer.

Eingegangen am 16. Dezember 1948.

Ramdohr, Paul, **Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie.** 13. durchgesehene Auflage. VIII, 674 S., 606 Abb. u. Tab. Stuttgart, F. Enke (1948). Preis geh. 47,80 DM, geb. 50,— DM.

Wenn ein Lehrbuch in dreizehnter Auflage erscheint, so darf man annehmen, daß es gewisse Vorzüge besitzt, die ihm einen Abnehmerkreis sichern. Das ist auch bei dem Klockmannschen Buch der Fall, das seit der elften Auflage 1935 von P. Ramdohr herausgegeben wird. Das Buch war von vornherein besonders für Bergleute und Studenten der Technischen Hochschulen geschrieben, und der neue Bearbeiter hat es in dieser Richtung weitergeführt, indem er den zweiten Teil, der der speziellen Mineralogie gewidmet ist, besonders sorgfältig ausgebaut hat. So ist dieser eine ausgezeichnete moderne Darstellung unseres Wissens von den Eigenschaften und dem Vorkommen der Minerale geworden, die schon fast Handbuchcharakter hat. In der letzten Auflage wurden hier die Schichtsilikate neu bearbeitet. Daß dabei die Tonminerale zwar ausführlicher als bisher, aber nicht ganz befriedigend dargestellt wurden, mag durch den Mangel an ausländischer Literatur begründet sein, unter dem wir in Deutschland seit dem Kriege leiden.

Im allgemeinen Teil wurden Zusätze in den Abschnitten über „Atomgitter, Ionengitter, Molekülgitter", „Ideal- und Realkristall" und „anomale Mischkristalle" gemacht. Hier zeigt sich vielleicht doch etwas die Schwierigkeit, ein Buch, das 1892 zuerst erschien, im allgemeinen Teil auf den heutigen Stand der Dinge zu bringen. Neu ist auch ein Kapitel „Berühmte Mineralfundpunkte" (12 S.), das von allen, die mit Sammlungen und Museen zu tun haben, dankbar begrüßt werden wird. Obwohl diese Zusätze nur wenige Seiten umfassen, das Buch und seine Abbildungen also zum weitaus größten Teil unverändert sind, ist der Preis leider von 36,80 RM (11. Aufl. 1935 und 12. Aufl. 1941) auf 50,— DM gestiegen.

C. W. Correns.

Eingegangen am 10. Januar 1949.

v. Moos, A. und de Quervain, F., **Technische Gesteinskunde.** VIII, 221 S., 115 Abb. Verlag Birkhäuser, Basel (1948), brosch. s. Fr. 29, geb. 33.

Die Beziehungen zwischen Gesteinskunde und Technik sind zwar eigentlich naheliegend, aber sie werden seltener gepflegt als die zwischen den anderen anorganischen Naturwissenschaften und der Technik. So ist es zu begrüßen, daß die Verfasser, die beide durch wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Gesteinskunde sich ausgewiesen haben und über große praktische Erfahrungen in der Anwendung der Gesteinskunde auf technische Probleme verfügen, einen „kurzgefaßten Überblick über die Beziehungen, die zwischen Gesteinskunde und Technik bestehen", vorlegen.

Nach einer Übersicht der wichtigsten gesteinsbildenden Minerale folgt eine Besprechung der technisch wichtigen Gesteinseigenschaften und ihrer Bestimmung, z. B. Korngrößenverteilung, Porosität, Durchlässigkeit, Schichtung, Klüftung usw. Im dritten Teil werden die Hauptgesteine und ihr wichtigstes technisches Verhalten aufgezählt. Es folgt ein viertes Kapitel: „Das Verhalten der Gesteine als Baugrund" und ein fünftes: „Spezielle Anforderungen an Gesteine nach Verwendung", das sich von Angaben über Festgesteine im Bauwesen, über Filtersande, Düngegesteine usw. bis zu den keramischen Produkten erstreckt. Im sechsten und siebenten Kapitel wird kurz auf die Gewinnung und Bearbeitung der Gesteine eingegangen und im achten schließlich auf die Bausteinverwitterung. Hinweise auf neuere Übersichtsdarstellungen, Sammelwerke, Lehr- und Handbücher sowie ein Sachregister ergänzen die Ausführungen. Die Darstellung steht auf einem hohen wissenschaftlichen Niveau, sie ist flüssig und klar und wird von zahlreichen ausgezeichneten Bildern unterstützt.

Bei einem so umfangreichen Gebiet in einer so gedrängten Darstellung wird gewiß der eine oder andere Leser etwas vermissen. Der Referent z. B. findet, daß das Kapitel „Baukalk und Zement" auf einer halben

Seite etwas zu kurz gekommen ist. Ebenso vermißt er ein Eingehen auf die Porosität und Durchlässigkeit vom Standpunkt der Erdölforschung. Daß der Sonnenbrand der Basalte auf die Zersetzung von instabilem Gesteinsglas zurückzuführen sei, entspricht nicht mehr unseren heutigen Kenntnissen. Diese wenigen Ausstellungen hängen wohl damit zusammen, daß die Verfasser sich vorwiegend auf schweizerische Literatur gestützt und ihre eigenen Erfahrungen zugrunde gelegt haben. Gerade dieser letztere Umstand aber ist bei einem Buch, das der Praxis gewidmet ist, ein besonderer Vorzug.

C. W. Correns.

Eingegangen am 10. Januar 1949.

Kamen, Martin, **Radioaktive Indikatoren in der Biologie.** (Radioactive Tracers in Biology.) Verlag: Academic Press, New York 1948. 2. Aufl., 281 S., Preis $ 5,80.

Die Anwendung von künstlich radioaktiven Substanzen als Indikatoren ist älteren Datums als die Konstruktion des Cyklotrons. Radioaktiver Phosphor wurde z. B. durch Bestrahlung von größeren Mengen Schwefelkohlenstoffs mit schnellen Neutronen erzeugt, die Mischungen von Radium oder Radon mit Beryllium aussenden. Die Konstruktion des Cyklotrons bedeutete jedoch einen ungeheuren Fortschritt in der Darstellung von künstlich radioaktiven Stoffen und ihrer Anwendung als Indikatoren. Hiernach konnte man radioaktive Isotope der allermeisten Elemente darstellen und ganz wesentlich höhere Aktivitäten erzeugen als mit Hilfe von Mischungen von Radium und Beryllium, oder durch mit einer Hochspannungsanlage beschleunigten energiereichen Strahlen, oder mit durch diese ausgelösten Neutronen. Viele Forscher haben sich, besonders in Berkeley, mit der Darstellung und Anwendung von künstlich radioaktiven Stoffen beschäftigt. Einer der erfolgreichsten unter diesen Forschern ist der Verfasser des vorliegenden Buches.

Im edlen Wettbewerb zwischen der Anwendung von stabilen und radioaktiven Isotopen als Indikatoren in der biologischen Forschung schienen eine Zeitlang die radioaktiven Isotopen zu kurz zu kommen. Es war damals kein radioaktives Isotop von genügend langer Lebensdauer des Wasserstoffs, Kohlenstoffs, Stickstoffs oder Sauerstoffs bekannt. Die Entdeckung des langlebigen C^{14} durch Ruben und Kamen bedeutete daher einen gewaltigen Fortschritt, wenn auch die Anwendung des kurzlebigen C^{11} (T = 20 Min.) zu manchen wichtigen Ergebnissen führte. Es waren übrigens Ruben, Kamen und Perry, die zuerst C^{11} als Indikatoren in der biologischen Forschung angewandt haben. In einer wichtigen Arbeit untersuchten sie die Kohlensäure-Assimilation durch die grüne Alge *Chlorella pyrenoidosa* in der Abwesenheit von Licht.

Wenn ein Forscher mit so großen Erfahrungen und Erfolgen wie Martin Kamen sich entschließt, ein Buch über die Anwendung von radioaktiven Indikatoren in der Biologie zu schreiben, so ist der Leser berechtigt, ein vorzügliches Buch zu erwarten, und diese Erwartung geht hier wahrlich in Erfüllung.

Das Buch ist in folgende Kapitel gegliedert: 1. Atomkerne und Radioaktivität. 2. Darstellung der radioaktiven Isotopen. 3. Strahlungscharakteristik der Indikatoren. 4. Verfahren des radioaktiven Nachweises. 5. Übersicht über die Indikator-Methodik. 6. H^3. 7. C^{11}. 8. C^{14}. 9. P^{32}. 10. S^{35}. 11. Alkali-Metalle und Erdalkalien. 12. Indikatoren der Halogene. 13. Verschiedene radioaktive Indikatoren in der biologischen Forschung. 14. Photographischer Nachweis und medizinische Anwendung. Die Darstellung der einzelnen radioaktiven Isotope wird ausführlich besprochen, und die richtigsten Anwendungsgebiete werden geschildert, wobei die Anwendung von radioaktivem Kohlenstoff am ausführlichsten behandelt wird. Nicht nur denjenigen, die sich für die biologische Anwendung der radioaktiven Indikatoren interessieren, auch den Physikern und Chemikern, die mit der Darstellung von künstlich radioaktiven Stoffen beschäftigt sind, kann dieses vorzügliche Buch wärmstens empfohlen werden.

G. v. Hevesy.

Eingegangen am 10. Januar 1949.

Karrer, P. und Jucker, E., **Carotinoide.** 388 Seiten mit 2 farbigen Tafeln und 28 Figuren. Verlag Birkhäuser, Basel. Glanzleinen geb. s. Fr. 43,—.

In der schönen Reihe der „Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Naturwissenschaften", die der bekannte Basler Verlag herausbringt, erscheint dieses Werk als Band III der chemischen Reihe.

Die ausgezeichnete Monographie von L. Zechmeister, „Carotinoide", die 1934 erschienen war, stellte die schnelle Entwicklung dar, welche die Kenntnis der pflanzlichen und tierischen Polyenfarbstoffe in den Jahren 1927—1934 genommen hatte. Bis dahin waren 18 natürliche Carotinoide bekannt. Inzwischen ist deren Zahl auf rund 70 gestiegen. Dies allein begründet das Bedürfnis nach einer neuen monographischen Darstellung.

P. Karrer und E. Jucker haben die von L. Zechmeister gewählte Einteilung in einen allgemeinen Teil (S. 13—112) und in einen speziellen Teil (S. 113 bis 351), in dem die einzelnen Pigmente beschrieben werden, beibehalten. Im allgemeinen Teil findet man die Methoden des Nachweises, der Isolierung und Konstitutionsermittlung sowie tabellarische Angaben über die Verbreitung der Carotinoide in der Natur, welche mit den dazugehörigen Literaturzitaten nicht weniger als 41 Seiten (S. 71—112) umfassen. Dadurch wird jeder, der mit botanischen oder zoologischen Objekten zu tun hat, in die Lage versetzt, rasch das Bekannte festzustellen. Am Ende des Buches findet man vor dem Sachregister noch ein besonderes alphabetisches Verzeichnis carotinoidführender Pflanzen und Tiere. Zwei kolorierte Tafeln mit Krystallaufnahmen von Carotinoiden und zahlreiche Figuren mit Absorptionsspektren schmücken das Werk.

P. Karrer hat die „Carotinoide". zu deren Erforschung er mit zahlreichen Schülern außerordentlich beigetragen hat, mit derselben Klarheit und wissenschaftlichen Präzision geschrieben, die auch sein „Lehrbuch der organischen Chemie" auszeichnen. Ein kleiner Verzicht, nämlich auf Anregungen, die sich auch aus noch wenig gesicherten Beobachtungen und Hypothesen ergeben können, ist damit verbunden. Wenn etwa ein Augenphysiologe nach den neueren Angaben über das Carotinoid Lacertofulvin sucht, von dem behauptet wird, daß es als Bestandteil der Zapfensubstanzen eine wesentliche Rolle beim Sehvorgang spielt, wird er nichts darüber finden. Die gesicherten physiologischen Funktionen gut definierter Carotinoide sind ausführlich beschrieben und machen das Buch nicht nur für die organische Chemie, sondern auch für die pflanzliche, tierische und menschliche Physiologie wertvoll.

Man möchte wünschen, daß weitere Klassen von Naturstoffen eine so vorbildliche monographische Darstellung finden.

R. Kuhn.

Eingegangen am 8. Januar 1949.

Warburg, Otto, **Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten.** 195 S. Verlag Dr. Werner Saenger. Berlin 1946.

O. Warburg legt in dem vorliegenden Buch nochmals ausführlich seine Gedanken über die biologische Oxydation als Eisenkatalyse dar. Diese zusammenfassende Darstellung, in der erneut Baustein für Baustein zusammengetragen wird, um aus ihnen das Gebäude der Theorie der Zellatmung aufzubauen, liest sich heute besonders spannend. Denn durch die Arbeiten von Warburg, H. Fischer, Theorell, um nur die wichtigsten Namen zu nennen, ist heute die Kette der Oxydationsfermente bekannt und zum Teil in der Konstitution aufgeklärt worden. Als Warburg 1924 seine Theorie aufstellte, daß der Sauerstoff bei der Zellatmung durch den Valenzwechsel einer komplexen Eisenverbindung übertragen werde, lagen noch

keinerlei Unterlagen vor. Beim Lesen des Buches wird man stark beeindruckt, mit welcher Geradlinigkeit und Folgerichtigkeit die Experimente aufgebaut wurden, mit denen Warburg seine Auffassung beweist. Die wichtigsten Marksteine der Entwicklung — Warburg spricht von den „sieben Säulen, auf denen der Bau ruht" — sind: Entdeckung der Schwermetallkatalyse an Oberflächen im Modell durch Platin von E. Davy 1820, die Entdeckung der spezifischen Hemmung der Zellatmung durch Blausäure durch Claude Bernard 1857, die Entdeckung der Cytochrome durch Mac Munn 1885, die Entdeckung der photochemischen Dissoziation der Kohlenoxyd-Eisenverbindungen durch J. Haldane 1896, die Entdeckung der Eisenkatalyse an Oberflächen und ihre Hemmbarkeit in unspezifischer Weise durch Narcotica und in spezifischer Weise durch Blausäure durch Warburg 1923, die Entdeckung der Hemmung der Zellatmung durch Kohlenoxyd und die Aufhebung der Hemmung durch Belichtung von Warburg 1926 und die Berechnung des Absorptionsspektrums des Sauerstoff übertragenden Ferments durch Warburg 1928.

Der größte Teil des Buches ist verständlicherweise der Eisenkatalyse gewidmet. Weiterhin werden die Sauerstoff übertragenden Kupferproteide, insbesondere die von Warburg isolierte Phenoloxydase besprochen. Da die Gärung schon durch geringe Blausäurekonzentration gehemmt wird, müssen auch an ihr Schwermetalle beteiligt sein. Ursache des Phänomens ist die Zymohexase, die durch Eisen, Zink und Kobalt aktiviert wird. Merkwürdigerweise wird die Zymohexase aus Muskulatur durch Komplexbildner nicht gehemmt. Die letzten Kapitel des Buchs sind neuen, früher in der deutschen Literatur noch nicht veröffentlichten Arbeiten gewidmet: der photochemischen Reduktion von Chinon in grünen Zellen und dem Quantenbedarf der Kohlendioxyd-Assimilation.

Das Buch ist mehr als eine Aufzählung von Tatsachen. Hinter allem steht die Persönlichkeit des Verfassers. Und so findet auch eine alte Polemik wieder ihren Platz, die Auseinandersetzung mit H. Wieland über die Dehydrierung, die durch die Entwicklung der Dinge eigentlich gegenstandslos geworden ist. Der Rf. bedauert es, daß Warburg auch heute noch nicht den Ideen, die Wieland in den Fragenkomplex der biologischen Oxydation hineingetragen hat, gerecht werden kann. Das Fehlen eines Sach- und Autorenregisters empfindet Rf. als einen großen Mangel.

K. Lang.

Eingegangen am 13. Januar 1949.

Timoshenko, S. und Young, D. H., **„Advanced Dynamics"**. XII und 400 Seiten mit 279 Abbildungen, Verlag McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London (1948).

Die beiden Verfasser dieses Lehrbuchs der Dynamik für Fortgeschrittene sind Mitglieder der Technischen Fakultät der Stanford-Universität in Californien, und ihr neues Werk gehört zu den besten Büchern dieses Fachgebiets. Es zeichnet sich vor allem durch Reichhaltigkeit und durch große Klarheit aus, zwei Eigenschaften, die man auch von den weitverbreiteten anderen Büchern des erstgenannten Verfassers kennt, der vor kurzem unter tiefer Anteilnahme der ganzen Fachwelt sein siebenzigstes Lebensjahr vollenden durfte. Der Sachkundige muß zudem die vollkommene Harmonie bewundern, mit der die beiden Verfasser zusammen ein Buch aus einem Guß geschaffen haben.

In erfreulichem Gegensatz zu vielen ausländischen, aber auch deutschen Lehrbüchern berücksichtigt diese höhere Dynamik die Forschungsergebnisse der ganzen Welt, insbesondere auch des deutschen und des russischen Schrifttums, und dient so der völkerversöhnenden Aufgabe der Wissenschaft in vorbildlicher Weise.

Kennzeichnend für das Buch ist die enge Verbindung der allgemeinen Prinzipe der Dynamik mit den wichtigsten praktischen Problemen auf verschiedenen Gebieten der Technik. Aus seinem reichen Inhalt sei herausgegriffen: die graphische und numerische Quadratur und Integration; die Theorie der Schwingungen, auch mit nichtlinearer Charakteristik, mit Dämpfungen aller Art, für endlich und unendlich viele Freiheitsgrade; die Planetenbewegung; die Grundlagen der Ballistik und der Raketenbewegung; der Massenausgleich der Ein- und Mehrzylindermaschinen; die Schwungradberechnung; eine kurze Theorie des Stoßes; verschiedene technische Anwendungen des d'Alembertschen Prinzips, der Lagrangeschen Gleichungen zweiter Art und des Hamiltonschen Prinzips; schließlich die Theorie des Kreisels und der wichtigsten Kreiselapparate (Kreiselkompaß, Kreiselpendel, Schiffskreisel, Einschienenbahn). Über das ganze Buch verteilt sind nahezu 150 didaktisch geschickt ausgewählte Aufgaben, deren Lösung zumeist dem Leser als gute Übung überlassen wird.

Wenn ich noch zweierlei an diesem schönen und wertvollen Buch hervorheben darf, so ist dies einmal die sorgfältig ausgefeilte, kristallklare Sprache, die auch einem deutschen Lernbeflissenen das Verstehen leicht und das Lesen zu einem Genuß macht, und sodann die überall erstrebte und erreichte Anschaulichkeit, die jeden bloßen Formalismus vermeidet und nie den Zusammenhang der Formeln mit dem dynamischen Geschehen verlorengehen läßt, sondern mit feinem Gefühl für die Ökonomie der Gedanken jedes begrifflich einfache Ergebnis auf die einfachste Art herleitet. Auch in dieser Hinsicht ist dieses Werk das nachahmenswerte Muster eines vorzüglichen Lehrbuches.

R. Grammel.

Eingegangen am 8. Januar 1949.

Murneek, A. E., and Whyte, R. O., **Vernalization and Photoperiodism.** A Symposium (Lotsya, Vol. 1). Waltham, Mass., USA.: The Chronica Botanica Company. Groningen, Holland: N. V. Erven P. Nordhoff. 196 S. (1948). Preis 4,5 Dollar.

Das vorliegende Werk ist eine neue Publikation der sehr rührigen Chronica Botanica Company. Ihr Herausgeber, Dr. Frans Verdoorn, bringt in verschiedenen Reihen botanische Bücher, vorwiegend, aber nicht ausschließlich, amerikanischer Verfasser heraus, deren Zahl insgesamt auf mehr als ein halbes hundert Bände veranschlagt ist. Die Mehrzahl davon befindet sich bereits im Druck. Die Themen gehen vom Neudruck vergriffener klassischer Werke, historischen Betrachtungen, Büchern über die Pflanzenwelt, der Bibel und Goethes Botanik bis zur Pathologie und zahlreichen Einzelgebieten der Pflanzenphysiologie. Wenn die Reihen abgeschlossen sind, werden große Teile der Botanik in monographischer Bearbeitung vorliegen.

Das Symposium von Murneek und Whyte über Vernalisation und Photoperiodismus bildet den ersten Band der Serie „Lotsya", die biologische Miscellanen enthält. Man könnte das Buch auch „Physiologie der Blütenbildung" nennen, denn seine einzelnen Aufsätze beschäftigen sich nicht ausschließlich mit den beiden im Titel genannten Problemen, also der Entwicklungsbeschleunigung der Pflanzen durch Kältebehandlung ihrer Jugendstadien (Vernalisation) und der Beeinflussung ihres Entwicklungsablaufes durch die Dauer der täglichen Beleuchtung (Photoperiodismus). Das Bestreben der ganzen Verdoornschen Reihen nach möglichst internationalem Charakter tritt auch in dem vorliegenden Bande schon rein äußerlich zutage: die 10 Porträts von Wissenschaftlern, die die Grundlagen des Gebietes geschaffen haben, stellen zwei Amerikaner, einen Holländer, zwei Deutsche (Gassner und Klebs), zwei Engländer und drei Russen dar, und von den 14 Aufsätzen (sie stammen alle von Spezialisten der betreffenden Gebiete) sind drei von deutschen Autoren in deutscher Sprache. Auf der linken Seite des Titelblattes ist die russische Titelseite eines Buches von Lysenko und dessen Bild wiedergegeben, und im Text tauchen noch zweimal Reproduktionen von Titelblättern auf, die sich auf Lysenko beziehen. Der dadurch zunächst entstehende Eindruck, als ob der Band sich besonders auf Lysenkos Arbeiten stütze, wird

allerdings durch den Text in keiner Weise bestätigt. Lysenkos Verfahren ist danach auch in Rußland schon lange nicht mehr im Gebrauch. Während nämlich nach russischen Quellen die Lysenkosche Behandlung sich zunächst in von Jahr zu Jahr stark steigendem Maße in der russischen Landwirtschaft ausbreitete, ist seit 1938 auch in der russischen Literatur nichts mehr darüber zu vernehmen. Der Lysenkosche Versuch, die Vernalisation in großem Maße in der Praxis anzuwenden, ist also gescheitert; der theoretische Ausbau der auf deutschen Experimenten (v. Seelhorst, Gassner) fußenden Entwicklungsbeeinflussung durch Temperatur ist dagegen in anderen Ländern, hauptsächlich England und Deutschland, weitergegangen und hat zu theoretisch sehr wichtigen Ergebnissen geführt und ist auch gegenwärtig noch nicht abgeschlossen. In der Unterschrift zum Titelbild des Murneek-Whyteschen Buches wird Lysenkos Methode daher als ein ausgesprochener Mißerfolg und er selbst als Bauerndemagoge bezeichnet (vgl. auch E. Schiemann in „Naturwiss." **35**, 62, 1948).

Einleitend weist K. V. Thimann darauf hin, daß der in dem Symposium behandelte Zweig der Pflanzenphysiologie sich in schneller Entwicklung befände und die Ergebnisse sich rasch überholten. So mußten noch im Vorwort Nachträge gebracht werden, und hier finden auch wichtige Vorstellungen von Melchers und Lang wenigstens noch kurze Erwähnung. Ein Teil der Aufsätze ist offenbar schon relativ alt (der Verfasser des einen der Artikel ist laut „Nature" schon 1946 verstorben), manche sind durch Zusätze ergänzt. Fast allen gemeinsam ist das sehr weitgehende Fehlen der neueren deutschen Literatur. So werden in dem Aufsatz über Photoperiodismus von nach 1940 erschienenen Arbeiten aus dem englischen Sprachgebiet 52 zitiert, deutsche nur 8, und der Vernalisationsartikel bringt aus dieser Zeit 34 englische und überhaupt keine deutschen Arbeiten; die ebenfalls 1948 erschienene vorzügliche Zusammenfassung über die gleichen Probleme von Melchers und Lang („Biol. Zbl." **67**, 106) enthält dagegen aus der gleichen Zeit 31 deutsche Literaturzitate. Die gesamten Darstellungen können daher kein wirklich abgerundetes Bild von dem gegenwärtigen Stand ergeben, wenn auch durchaus zugegeben werden muß, daß in den Englisch sprechenden Ländern eine ansehnliche Zahl guter Arbeiten auf dem Gebiete während und nach dem Kriege erschienen ist. Nicht ganz ohne Interesse für die Beurteilung des Anteils der Nationen an der Bearbeitung der großen biologischen Forschungsgebiete ist, daß unter den vielen Hunderten von Literaturzitaten nicht ein einziges französisches ist. Das Fehlen der deutschen Literatur in den einzelnen Artikeln hat die Herausgeber schließlich veranlaßt, unter „Special Supplements" Abdrucke von drei deutschen Arbeiten aufzunehmen, nämlich von E. Bünning „Studien über Photoperiodizität in den Tropen" (erschienen im „Forschungsdienst" **10**, 550 [1940]), durch einen Nachtrag Bünnings auf modernen Stand ergänzt; vom gleichen Verfasser „Die entwicklungsphysiologische Bedeutung der endonomen Tagesrhythmik bei den Pflanzen" (erschienen in den „Naturwissenschaften" **33**, 271 [1946]) und von A. Lang „Beiträge zur Genetik des Photoperiodismus" (erschienen in „Ztschr. f. indukt. Abst.- u. Vererbgsl." **80**, 214 [1942]), ebenfalls durch einen Nachtrag des Verfassers ergänzt. So kommen zwar die Deutschen mit wichtigen Gesichtspunkten zu Wort, aber ihre Arbeiten stehen in keinem rechten Zusammenhang zu den übrigen.

Die beiden Hauptartikel des Buches sind die von R. O. Whyte und A. E. Murneek mit der Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der Vernalisation bzw. des Photoperiodismus. Es sind Übersichtsdarstellungen, die abgesehen davon, daß sie uns mit der ausländischen Kriegs- und Nachkriegsliteratur bekanntmachen, keine grundsätzlich neuen Gesichtspunkte bringen. Ähnlichen Charakter haben auch die folgenden Aufsätze: Karl C. Hamner „Hormones in relation to vernalization and photoperiodism", H. A. Borthwick, M. W. Parker and S. B. Hendricks „Wave length dependence and the nature of photoperiodism", G. L. Funke „The photoperiodicity of flowering under short day with supplemental light of different wave lengths", A. E. Murneek „Nutrition and metabolism as related to photoperiodism", R. H. Roberts and B. Esther Struckmeyer „Anatomical and histological changes in relation to vernalization and photoperiodism", und S. M. Sircar „Vernalization and photoperiodism in the tropics". Für die Reaktion der verschiedenen Entwicklungsphasen der Pflanzen auf die Temperaturen führt F. W. Went in dem diesbezüglichen Kapitel das neue Wort Thermoperiodizität ein. Nach neuer Blickrichtung sucht M. Y. Nuttonson in „Some preliminary observations of phenological data as a tool in the study of photoperiodic and thermal requirements of various plant material", indem er phänologische Beobachtungen benutzt, um die Ansprüche der Pflanzen an die Tageslänge und an die Temperatur zu ermitteln. H. A. Allard (der gemeinsam mit W. W. Garner 1920 den Photoperiodismus entdeckt hat) stellt in seinem Aufsatz „Length of day in the climates of past geological eras and its possible effects upon changes in plant life" Spekulationen über die Tageslänge in früheren Erdperioden und ihren Einfluß auf die Pflanzengeschichte an. Er glaubt, damit ganz neue Gesichtspunkte zu bringen, da man nach seiner Ansicht bisher immer die Temperatur als wesentlichen Faktor für die Vegetation früherer Zeiten angesehen hat, während „length-of-day, also always an interrelated condition of every climate, has never been recognized as specifically affecting the behaviours and distributions of plants". Das trifft nun allerdings nicht zu, denn u. a. schon 1939 findet man bei Firbas (Naturwiss. **27**, 85) folgende Sätze: „Wieweit die photoperiodische Einstellung nördlicher Langtagspflanzen bei ihrer Verdrängung in südliche Gebiete wirksam wurde, entzieht sich unserer Kenntnis. Jedenfalls waren die Vegetationsverschiebungen des Diluviums photoperiodische Naturexperimente von größtem Ausmaß." Da der Verfasser außer dreien seiner eigenen neueren physiologischen Arbeiten einschlägige Literatur nur aus der Zeit zwischen 1875 und 1927 zitiert, so scheinen ihm die neueren paläobotanischen und klimatologischen Arbeiten nicht bekannt zu sein.

Zu den genannten 11 englischen Artikeln treten dann noch die oben bereits erwähnten drei deutschen Aufsätze.

Ganz frei von Versehen sind die Darstellungen übrigens nicht. So ist, worauf Referent besonders durch Kollegen Lang aufmerksam gemacht worden ist, auf S. 21 in dem dort wiedergegebenen Hormonschema nach Gregory und Purvis der Pfeil zwischen *B* und *E* verkehrt herum gezeichnet; auf S. 69 entspricht bei der Darstellung von Lang und Melchers' Hormontheorie die Angabe einer Zerstörung des Blühhormons durch lange Dunkelperioden nicht der Ansicht der Schöpfer der Theorie; sie nehmen vielmehr an, daß das Blühhormon (oder allgemein die „Endstufe" der positiven Blütenbildungsvorgänge) nicht angegriffen würde und nur die Vor- und Zwischenstufen vielleicht dissimilatorisch abgebaut würden; bei der Besprechung der Versuche von Melchers und Claes auf S. 85 muß es in dem Satze „Because of this treatment flower initiation was inhibited, which evidently was in support of their hypothesis" gerade umgekehrt heißen, daß durch die geschilderte Versuchsanordnung die Blütenbildung *ausgelöst* wurde.

Wesentlicher als solche Irrtümer scheint dem Referenten, daß die Sammlung trotz ihrer Reichhaltigkeit kein eigentliches Symposium darstellt. Die einzelnen Artikel sind nicht nur ungleichwertig, sondern vor allem stellt ihre Gesamtheit eben nur eine Referatsammlung, aber keine Verarbeitung des gesamten Problemkomplexes unter gemeinsamen leitenden Gesichtspunkten dar. Daß so etwas auch bei dem heutigen Stand unseres Wissens schon möglich ist, zeigt die bereits erwähnte zusammenfassende Bearbeitung der Physiologie der Blütenbildung von Melchers und Lang.

R. Harder.

Eingegangen am 30. November 1948.

Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

INHALT DES JAHRGANGES 1948:

1. Abhandlung: **Über ein Farbenphänomen.** Von P. Christian und R. Haas. 28 Seiten. 1948. DMark 1,50.

2. Abhandlung: **Zur Bewegungsgeometrie auf der Kugel.** Von W. Blaschke. 9 Seiten. 1948. DMark 1,—.

3. Abhandlung: **Entwicklung und Ergebnisse der Chemotherapie.** Von P. Uhlenhuth. Mit 23 Abbildungen. 37 Seiten. 1948. DMark 2,—.

4. Abhandlung: **Die Willkürbewegung im Umgang mit beweglichen Mechanismen.** Von P. Christian. Mit 5 Abbildungen. 28 Seiten. 1948. DMark 1,50.

5. Abhandlung: **Der Streufehler bei der Ausmessung von Nebelkammerbahnen im Magnetfeld.** Von W. Bothe. Mit 4 Abbildungen. 14 Seiten. 1948. DMark 1,—.

6. Abhandlung: **Urbild und Ursache in der Biologie.** Von W. Troll. Mit 4 Abbildungen. 26 Seiten. 1948. DMark 1,50.

7. Abhandlung: **Jansen-Rayleighsche Näherung zur Berechnung von Unterschallströmungen.** Von H. Wendt. 26 Seiten. 1948. DMark 2,40.

8. Abhandlung: **Über die Entwicklung zulässiger Funktionen nach den Eigenfunktionen bei definiten, selbstadjungierten Eigenwertaufgaben.** Von K. H. Schubert. 22 Seiten. 1948. DMark 1,80.

9. Abhandlung: **Biegung mit Erhaltung konjugierter Systeme.** Von W. Schaaff. 22 Seiten. 1949. DMark 1,80.

10. Abhandlung: **Über den Gehalt von Vitamin C in Pflanzen.** Von A. Seybold und H. Mehner. Mit 2 Abbildungen. 132 Seiten. 1949. DMark 9,60.

JAHRGANG 1949:

1. Abhandlung: **Automorphe Funktionen und indefinite quadratische Formen.** Von H. Maaß. 42 Seiten. (Erscheint im Frühjahr 1949.) DMark 3,60.

2. Abhandlung: **Beiträge zur Petrographie des Odenwaldes III: Über Flasergranite und Böllsteiner Gneis.** Von O. H. Erdmannsdörffer. Mit 4 Textabbildungen. 12 Seiten. (Erscheint im Sommer 1949.) DMark 1,20.

3. Abhandlung: **Die eindeutige Zerlegbarkeit eines Knotens in Primknoten.** Von H. Schubert. Mit 7 Textabbildungen. 50 Seiten. (Erscheint im Sommer 1949.) DMark 2,80.

FÜR JAHRGANG 1949 LIEGEN WEITER VOR:

Grenzen der Herzauskultation.
Von K. Holldack. Etwa DMark 1,50.

Über die Verteilung der Spaltöffnungen an den Sproßachsen krautiger Pflanzen.
Von H. Weber.

Ästivationsstudien an Campanulaceenblüten.
Von W. Troll.

Über Verzweigung und Wurzelträgerbildung bei Selaginella.
Von W. Troll. Etwa DMark 3,—.

Pathologische Anatomie der Glykolvergiftung und des Alloxandiabetes.
Von W. Doer. Etwa DMark 5,—.

SPRINGER-VERLAG/BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Debyeflex Röntgenapparat

für Feinstruktur-Untersuchungen

Aufnahmegeräte

der verschiedensten Art

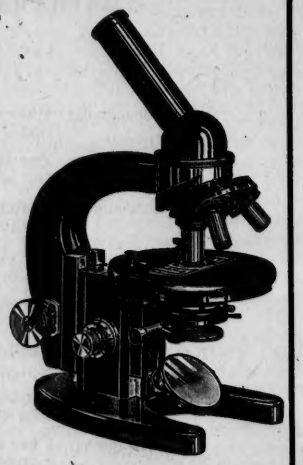
Rich. Seifert & Co.

Röntgenwerk · Hamburg 13

ZEISS

MIKROSKOPE

in bekannter Friedens-ausführung wieder kurzfristig lieferbar



CARL ZEISS JENA

Lassen Sie sich bei uns vormerken

OPTIK CARL ZEISS JENA VEB

J.D. MÖLLER WEDEL/HOLST. GMBH.

Möller Wedel

JDEM SEIT 1864

MESSOPTIK

Linsen, Prismen, Plan- und Planparallel-Platten

HOCHLEISTUNGSSPIEGEL

plan und sphärisch, für Total- und Teilreflexion mit genauen Durchlässigkeitswerten, mechanisch und thermisch fest

KLEINSTSPIEGEL UND KLEINSTPRISMEN

in jeder Ausführung und in Meßoptikqualität

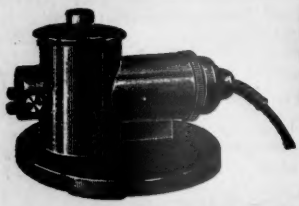
VERGÜTUNG OPTISCHER GLÄSER

KREIS- UND LÄNGS-PRÄZISIONSTEILUNGEN

Glaskreise, Okular- und Objektmikrometer

MESSGERÄTE

Kollimatoren, Dynameter, Gonio-Spektrometer, Spektroskope, Brennweitenmesser, Scheitelbrechweitmesser



Lichtelektrisches

Becherglas-Kolorimeter

mit Reagenzglaseinsatz

kurzfristig lieferbar;

ebenso **Photoelemente, Luxmeter** und **Ultra-Relais.**

Dr. B. Lange, Bln.-Zehlendorf,

Hermannstr. 14/18 Tel.: 848122

Dr. B. Lange Berlin

Determinanten und Matrizen

Von

Dr. Fritz Neiss

Professor an der Universität in Berlin

Dritte, verbesserte Auflage. Mit 1 Abbildung. VII, 111 Seiten. 1948. DM 6,—

Springer-Verlag / Berlin · Göttingen · Heidelberg

Neue Methoden der **WETTERANALYSE UND WETTERPROGNOSE**

Von **Dr. RICHARD SCHERHAG · Berlin**

Mit 213 zum größten Teil farbigen Abbildungen · XII, 424 Seiten. DIN A 4. 1948.

Geheftet DM 78,—; gebunden DM 82,50

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Veröffentlicht unter Zulassungs-Nr. 48 der Britischen Militärregierung. - Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Arnold Eucken, Göttingen, Bürgerstraße 50. - Für den Anzeigenteil verantwortlich: Hans-Georg Halfter, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. - Druck: A. Bagel, Düsseldorf. - Springer-Verlag, Berlin und Göttingen. - Printed in Germany.